

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 703 493 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.03.1996 Patentblatt 1996/13

(51) Int. Cl.⁶: **G03C 1/09**, G03C 1/10,
G03C 1/28, G03C 7/30

(21) Anmeldenummer: **95114105.0**

(22) Anmeldetag: **08.09.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(30) Priorität: **21.09.1994 DE 4433637**

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

(72) Erfinder:

- **Siegel, Jörg, Dr.**
D-51373 Leverkusen (DE)
- **Hankofer, Peter, Dr.**
D-51065 Köln (DE)
- **Borst, Hans-Ulrich, Dr.**
D-50189 Elsdorf (DE)

(54) **Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial**

(57) Negativ entwickelndes, farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, das auf einen transparenten Träger wenigstens 2 blauempfindliche, gelbkuppelnde, wenigstens 2 grünempfindliche, purpurkuppelnde, wenigstens 2 rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und eine Gelbfilter-schicht enthält, wobei die Schichten gleicher spektraler Empfindlichkeit unterschiedliche fotografische Empfindlichkeiten aufweisen, und wobei die blauempfindlichen Schichten vom Träger entfernter angeordnet sind als die Gelbfilterschicht und die grün- und rotempfindlichen Schichten zum Träger näher angeordnet sind als die Gelbfilterschicht, zeichnet sich durch eine verbesserte Entwicklungskinetik aus, wenn wenigstens eine der höchstempfindlich grünempfindlichen und der höchstempfindlich rotempfindlichen Schichten einen Kronenether enthält.

EP 0 703 493 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein negativ entwickelndes farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, das auf einem transparenten Träger wenigstens 2 blauempfindliche, gelbkuppelnde, wenigstens 2 grünempfindliche, purpurkuppelnde, wenigstens 2 rottempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und eine Gelbfilterschicht enthält, wobei die Schichten gleicher spektraler Empfindlichkeit unterschiedliche fotografische Empfindlichkeiten aufweisen, wobei die blauempfindlichen Schichten vom Träger entfernter angeordnet sind als die Gelbfilterschicht und die grün- und rottempfindlichen Schichten zum Träger näher angeordnet sind als die Gelbfilterschicht, und das sich durch eine verbesserte Entwicklungskinetik auszeichnet.

Das erfindungsgemäße Material ist dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der höchstempfindlich grünempfindlichen und der höchstempfindlich rottempfindlichen Schichten eine Verbindung in wirksamer Menge enthält, die als Kronenether bezeichnet wird und die genannten höchstempfindlichen Schichten Silberbromidiodidemulsionen enthalten, deren Iodidanteil 1 bis 15 Mol-% beträgt.

Aus EP 509 810 sind lichtempfindliche Silberhalogenidmaterialien bekannt, die gute Lagerstabilität, ausgezeichnete Stabilität gegen Sicherheitslicht und hohe Empfindlichkeit aufweisen. Die Effekte werden durch die kombinierte Anwendung eines Rotsensibilisators und eines als Supersensibilisator bezeichneten Kronenethers bei fotografischen Materialien erreicht, die einen reflektierenden Träger und eine rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufweisen, die weiter vom Träger entfernt angeordnet ist als die blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht. Bei den Silberhalogenidemulsionen handelt es sich um Silberbromidchloridemulsionen mit hohen Chloridanteilen. Die behaupteten Effekte können bei den ebenfalls erwähnten, aber nicht geprüften Silberbromidiodidemulsionen nicht bestätigt werden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich in dem eingangs genannten Material die Entwicklungskinetik verbessern läßt und insbesondere eine kürzere Entwicklungszeit als bisher üblich möglich wird, wenn die genannten rot- bzw. grünsensibilisierten höchstempfindlichen Schichten einen Kronenether einer der nachfolgend aufgeführten Formeln (I), (II) oder (III) enthalten.

Der Kronenether kann zu einem beliebigen Zeitpunkt vor dem Gießen der Schicht zugesetzt werden. Vorzugsweise wird er vor oder während der chemischen Reifung zugesetzt. Besonders bevorzugt wird er zusammen mit dem entsprechenden Sensibilisator (grün- oder rottempfindlich) vor der chemischen Reifung der Silberhalogenidemulsion zugesetzt. In diesem Fall genügen geringe Mengen an Kronenether zur Erzielung des erfindungsgemäßen Effektes.

Bevorzugt besteht die chemische Reifung aus einer sogenannten Gold/Schwefel (Selen)-Reifung, das heißt einer Behandlung der Silberhalogenidemulsion mit Goldverbindungen einerseits und Schwefel- und/oder Selenverbindungen andererseits bei erhöhter Temperatur.

Für die Herstellung chemisch und spektral sensibilisierter fotografischer Silberhalogenid-Gelatineemulsionen hat sich folgende, die vier Verfahrensschritte a) bis d) in sich einschließende Verfahrensweise durchgesetzt. Das sind

a) die Fällung von hochdispersen, kolloidgeschützten, in Wasser nahezu unlöslichen Silberhalogeniden durch doppelte Umsetzung zwischen wäßrigen Alkali- oder Ammoniumhalogenidlösungen und wäßrigen Silber- oder Silberdiamminnitratlösungen in Anwesenheit von Gelatine als Schutzkolloid, wobei sich an die Fällung zwecks Herbeiführung gewünschter Dispersitäten eine sogenannte physikalische Reifung anschließen kann;

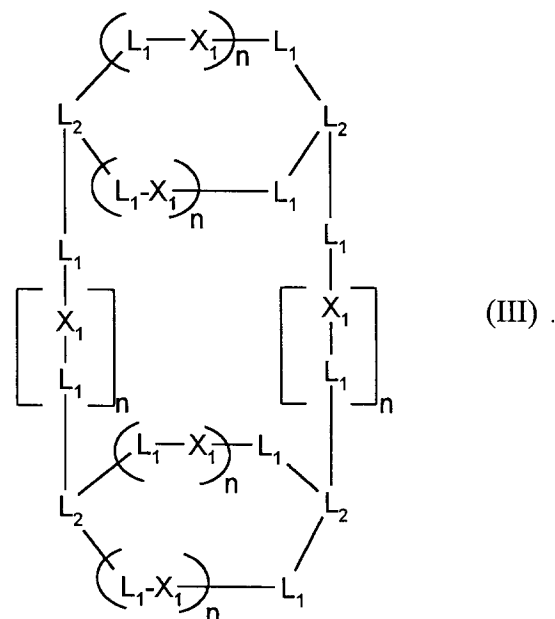
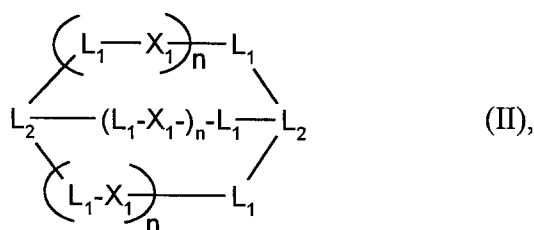
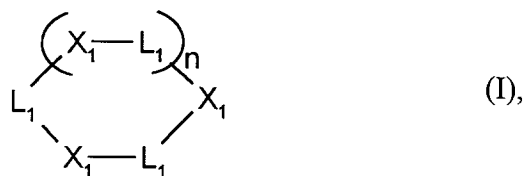
b) die Entfernung der bei der Fällung und physikalischen Reifung in Lösung verbleibenden Agenzien, wie Nitrationen, Alkaliionen, Ammoniumionen nach dem sogenannten Flock-Waschverfahren, nach dem Nudel-Waschverfahren oder durch Ultrafiltration;

c) die Nachreifung, auch chemische Reifung genannt, in deren Verlaufe die chemische Sensibilisierung der Emulsionen durch in Spurenmengen zugesetzte Thiosulfate, Rhodanaurate (I), Rhodanopallate (II) erfolgt. Dazu wird die Emulsion 30 bis 360 min. lang bei 36°C bis 60°C digeriert. Im Verlaufe dieser Digestion nimmt die Lichtempfindlichkeit der Emulsionen stark zu. Der Schleier bleibt bis zum Erreichen der maximalen Empfindlichkeit nahezu konstant niedrig, steigt jedoch danach mehr oder weniger stark an. Die chemische Reifung muß deshalb unmittelbar nach dem Erreichen des Zeitpunktes, t_{opt} , das ist derjenige Zeitpunkt, an dem die optimalen sensitometrischen Kenngrößen der Emulsionen erreicht worden sind, abgebrochen werden. Der Abbruch der chemischen Reifung wird durch Abkühlen der Emulsion und gegebenenfalls durch Zusatz von Stabilisatoren herbeigeführt. Stabilisierte Emulsionen werden zu ihrer Weiterverarbeitung zu den lichtempfindlichen Schichten der fotografischen Bildaufzeichnungsmaterialien für einige Tage bis Wochen in Kühlräumen gelagert. Im Verlauf der chemischen Reifung haben sich auf den Silberhalogenidmikrokristallen Reifzentren gebildet, die insbesondere abhängig von ihrer Dispersität vorzugsweise als Elektronendonatoren oder Elektronenacceptoren bei den zwischen Lichtabsorption und Bildung entwickelbarer Latentbildkeime ablaufenden Prozessen dienen können;

d) Zusatz von Sensibilisatorfarbstoffen zu den zuvor erneut aufgeschmolzenen und für den Beguß zu lichtempfindlichen Bildaufzeichnungsmaterialien konditionierten chemisch gereiften Emulsionen. Hierdurch werden die che-

misch gereiften Emulsionen auch für Licht derjenigen Wellenlängen empfindlich gemacht, die von den eingebrachten Sensibilisatorfarbstoffen absorbiert werden. Die Effizienz dieser spektralen Sensibilisierung hängt nun in entscheidendem Maße davon ab, daß möglichst viele lichtangeregte Farbstoffmoleküle reduziert werden können und die dabei entstandenen Farbstoffradikale ihre überschüssigen Elektronen möglichst verlustfrei zu entwickelbaren Latentbildkeimen umsetzen können.

Die Kronenether, die in einer Menge von 10^{-5} bis 1 Mol/Mol Silberbromidioidid der betreffenden Schicht zugesetzt werden, entsprechen den Formeln (I), (II) und (III):



In den Formeln (I), (II) und (III) bedeuten

X_1 unabhängig voneinander ein Element der 5. oder 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

L_1 unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens zwei C-Atomen in der Hauptkette, wobei die Hauptkette die Atomfolge zwischen zwei benachbarten Atomen X_1 oder einem Atom X_1 , und einem dazu benachbarten Brückenkopfatom L_2 ist,

L_2 unabhängig voneinander ein Brückenkopfatom und

n eine Zahl 1 bis 10.

Geeignete Elemente X_1 sind z.B. Stickstoff, Phosphor, Arsen, Sauerstoff und Schwefel, vorzugsweise Sauerstoff.

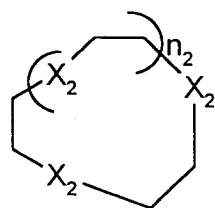
Kohlenwasserstoffreste L_1 haben in der Hauptkette 2 bis 4 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2 Kohlenstoffatome und können z.B. durch Alkyl, Alkoxy, Oxo oder Carboxy substituiert oder Teil eines carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Ringes sein.

Brückenkopf-atome L_2 sind vorzugsweise Stickstoffatome.

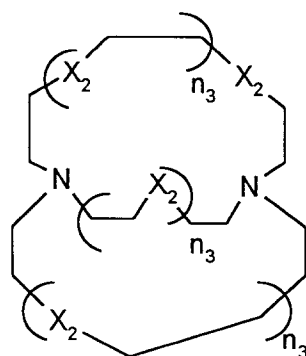
Stickstoff-, Phosphor- und Arsenatome L_1 tragen als dritten Substituenten insbesondere Wasserstoffatome oder Phenylgruppen oder sind durch Doppelbindungen mit einer benachbarten Gruppe L_1 verknüpft, wobei die Doppelbindung Teil eines anellierten Pyridinringes sein kann.

Die Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III) sind literaturbekannt und werden üblicherweise als Kronenether bezeichnet, auch wenn die Sauerstoffatome der Ethergruppen durch andere Elemente der 6. oder durch Element der 5. Hauptgruppe (s.o.) ersetzt sein können.

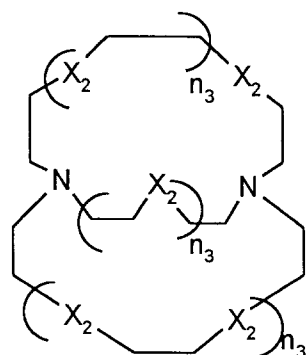
Bevorzugte Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III) entsprechen den Formeln (IV), (V) und (VI)



(IV),



(V),



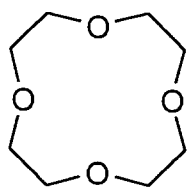
(VI)

worin

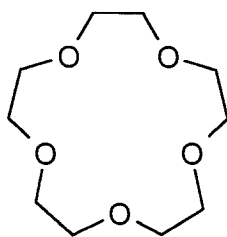
X_2 unabhängig voneinander Stickstoff oder Sauerstoff, vorzugsweise Sauerstoff und

n_2 und n_3 unabhängig voneinander eine Zahl 1 bis 10 bedeuten und jede Ecke eine $-CH_2-$ oder $-CH$ -Gruppe darstellt, wobei 2 benachbarte $-CH$ -Gruppen Teil eines anellierten Benzolringes sind.

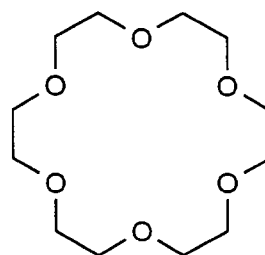
Geeignete Verbindungen der Formeln (I) bis (VI) sind:



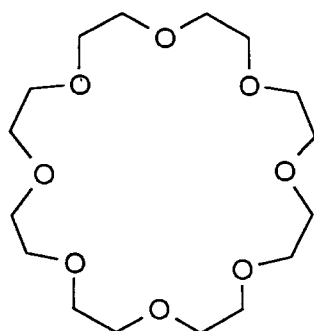
K1



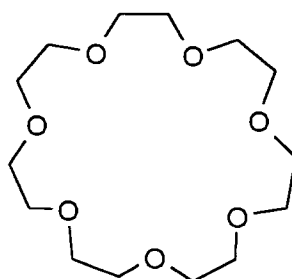
K2



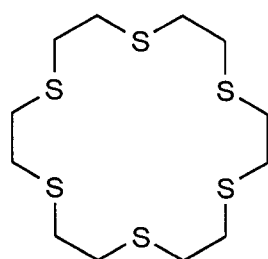
K3



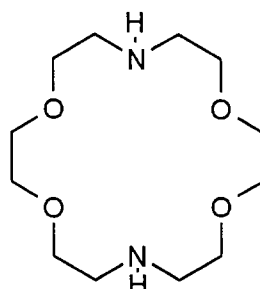
K4



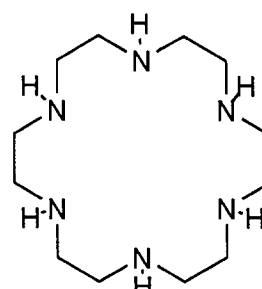
K5



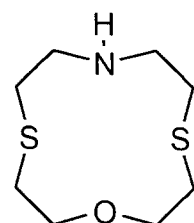
K6



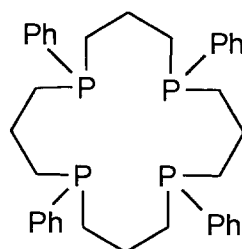
K7



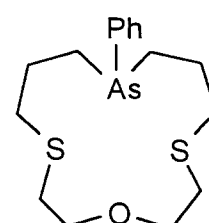
K8



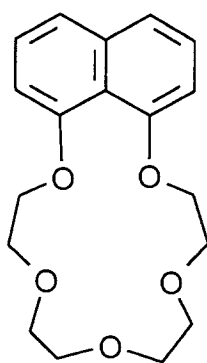
K9



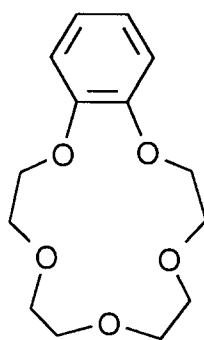
K10



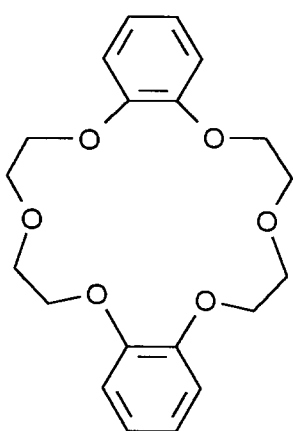
K11



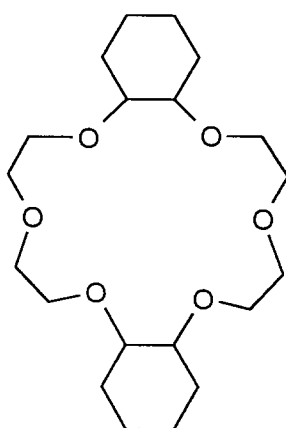
K12



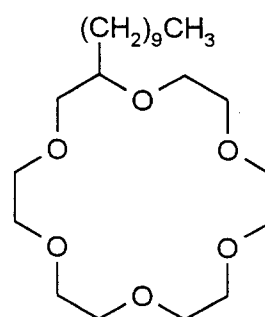
K13



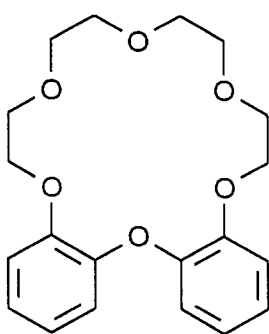
K14



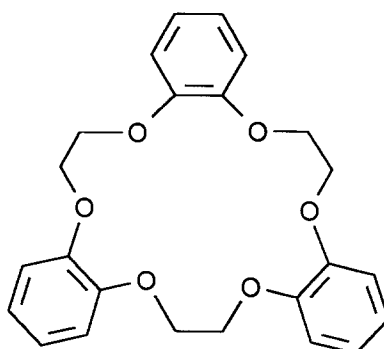
K15



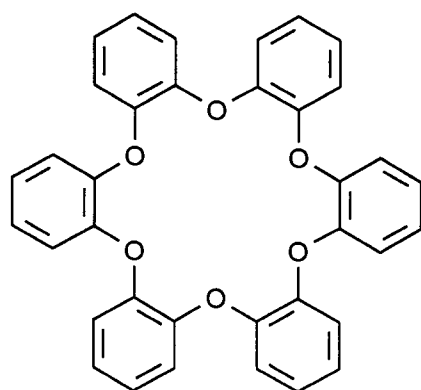
K16



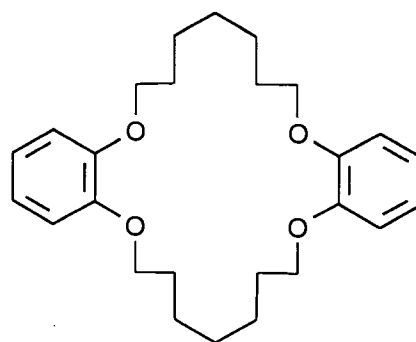
K17



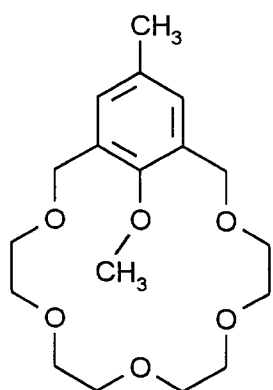
K18



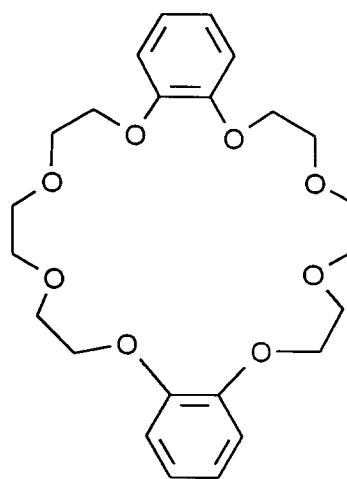
K19



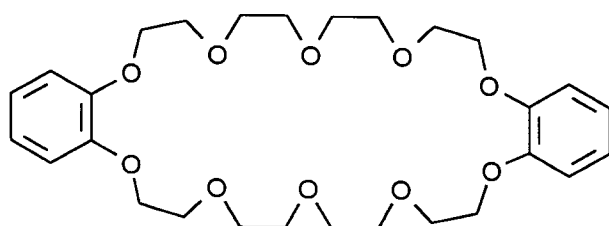
K20



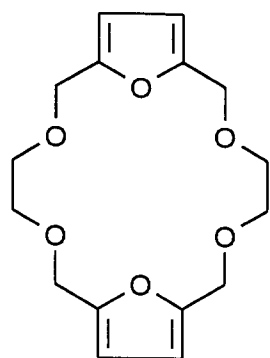
K21



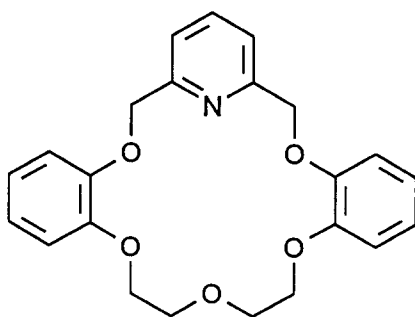
K22



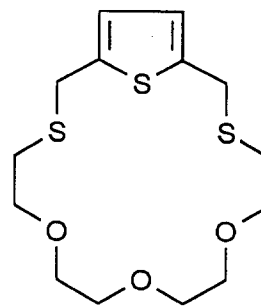
K23



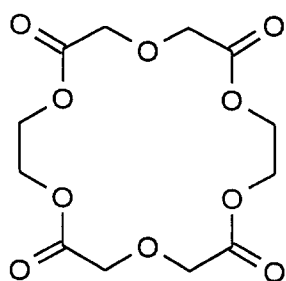
K24



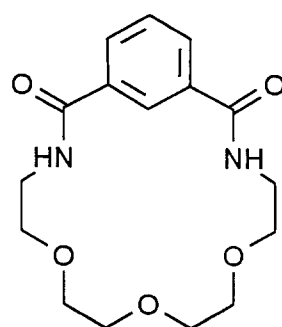
K25



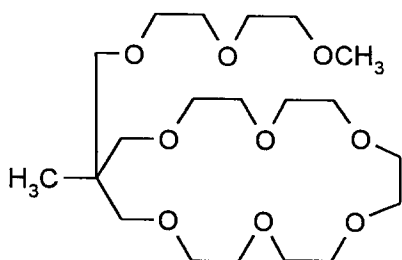
K26



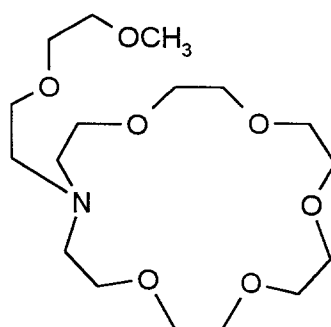
K27



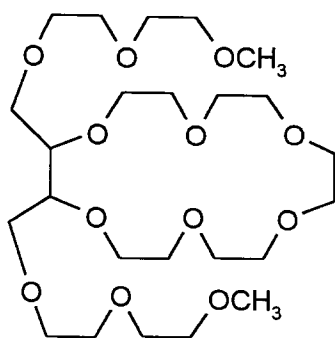
K28



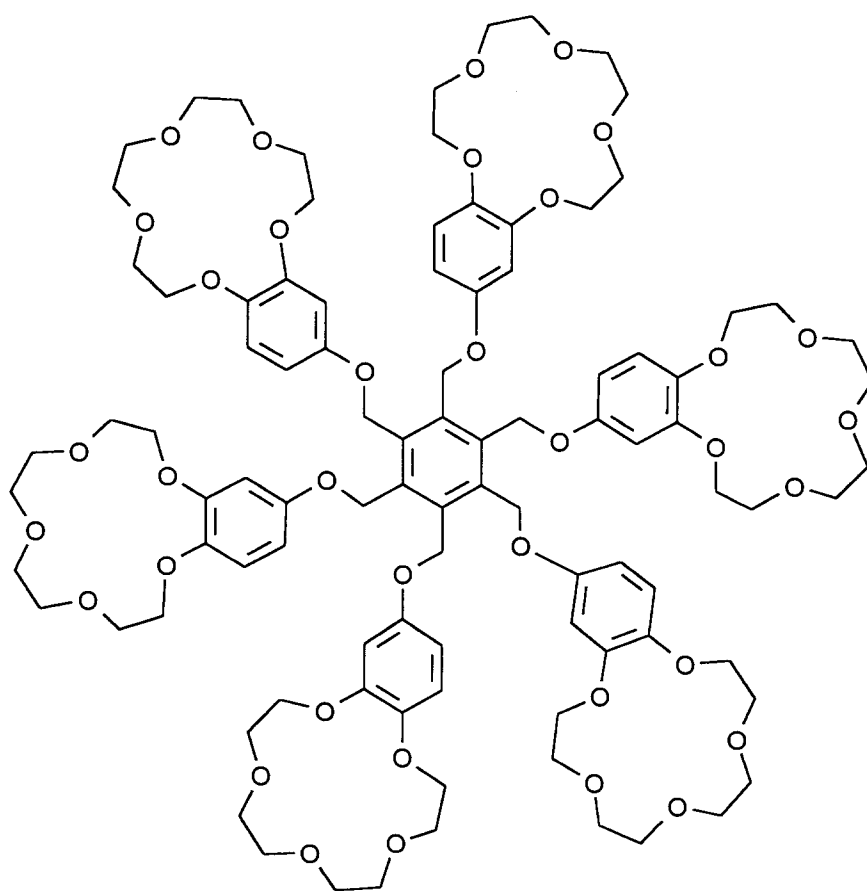
K29



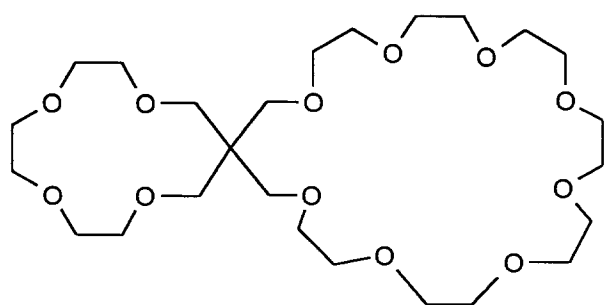
K30



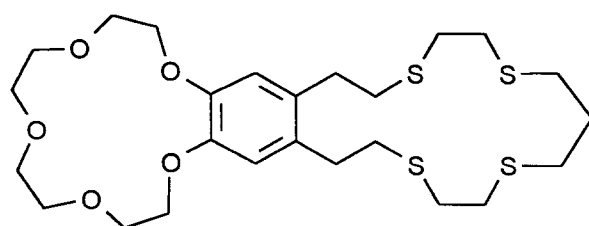
K31



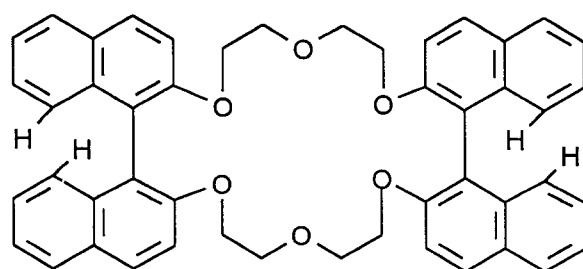
K32



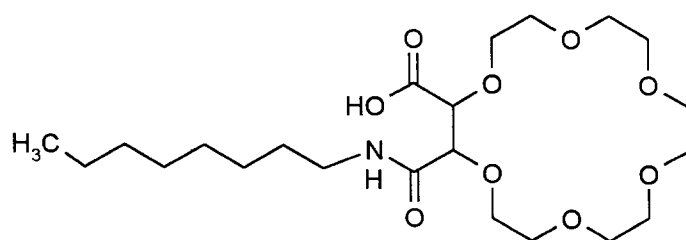
K33



K34



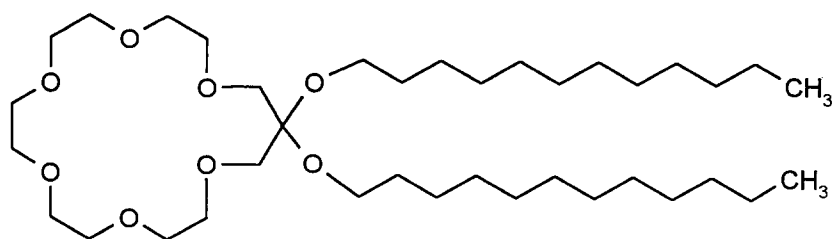
K35



K36

5

10

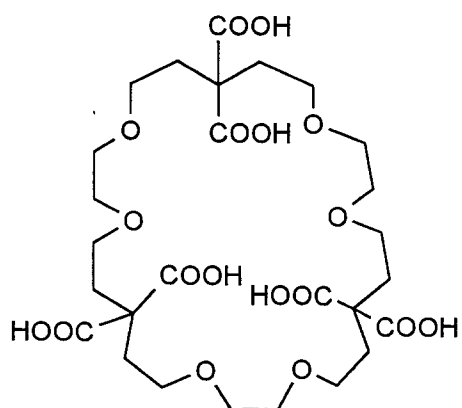


K37

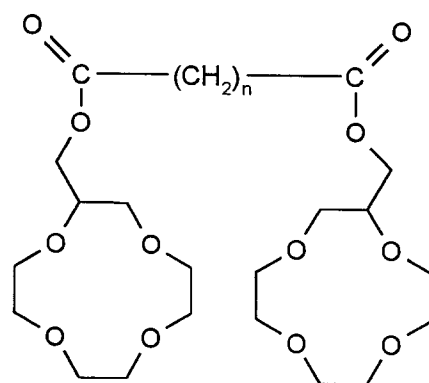
15

20

25



K38

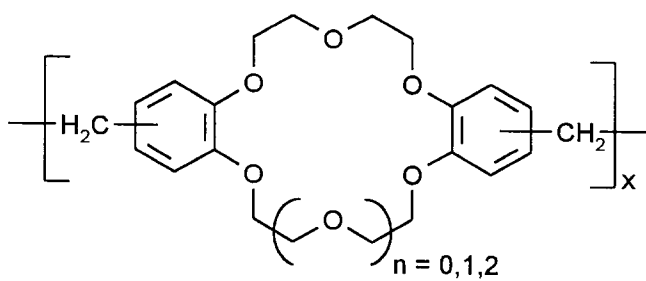


K39

30

35

40

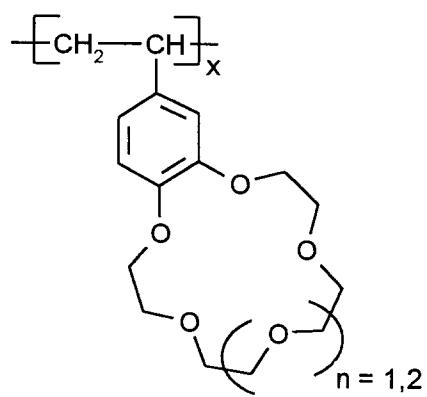


K40

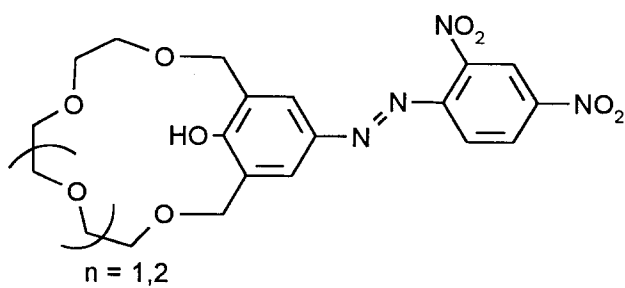
45

50

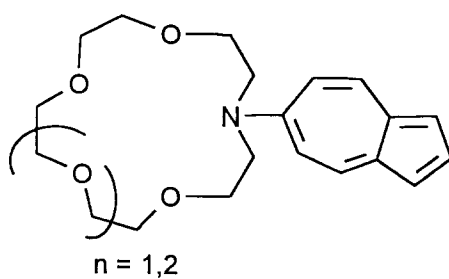
55



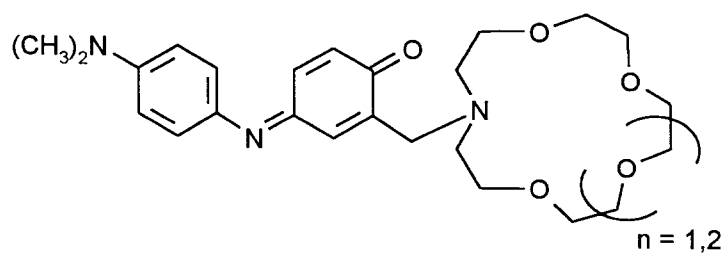
K41



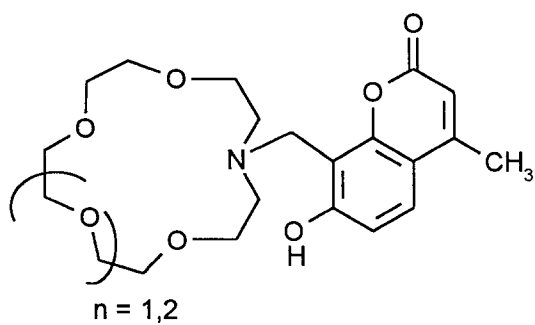
K42



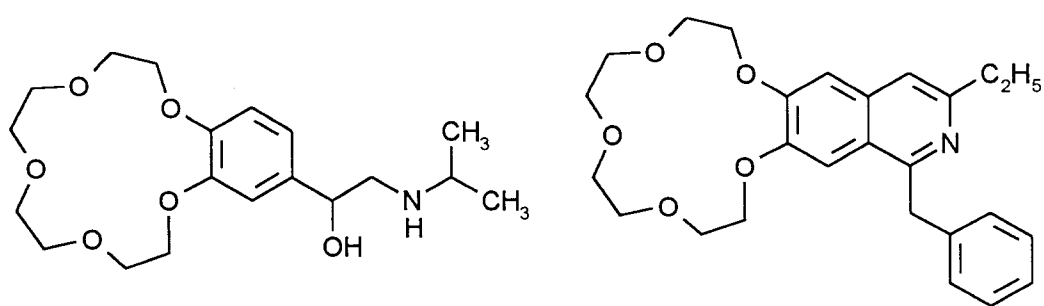
K43



K44

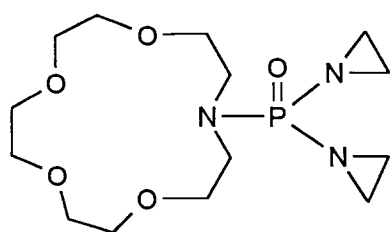


K45

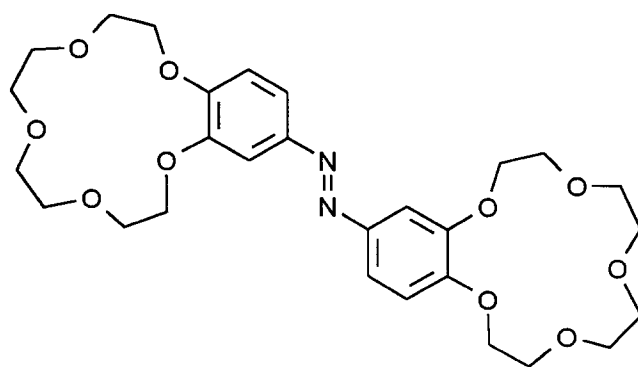


K46

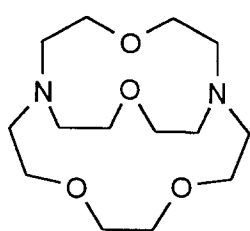
K47



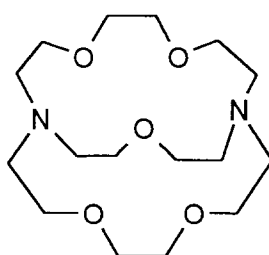
K48



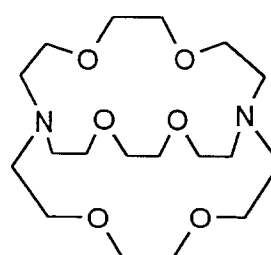
K49



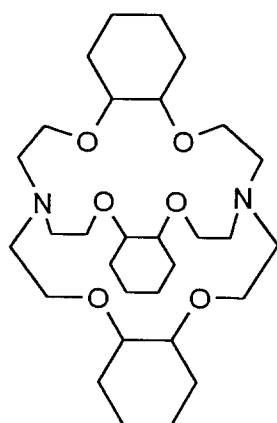
K50



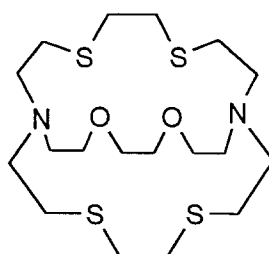
K51



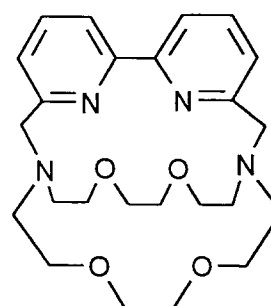
K52



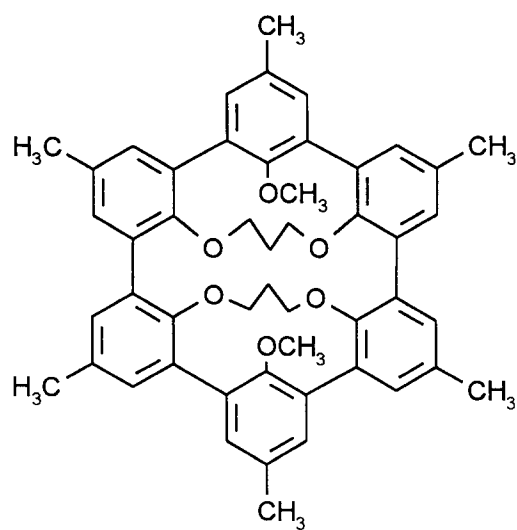
K53



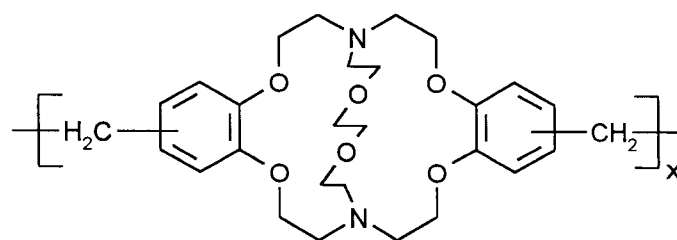
K54



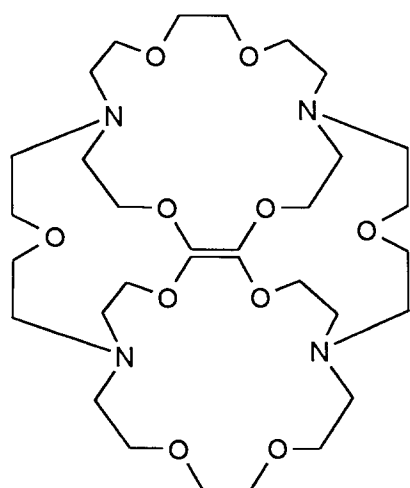
K55



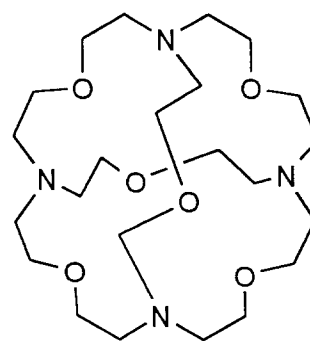
K56



K57



K58



K59

Bevorzugt lassen sich die genannten makrocyclischen Polyether mit Sensibilisatorfarbstoffen kombinieren, deren Oxidationspotential zwischen +1,8 und +0,5 V, vorzugsweise zwischen +1,6 und +0,7 V liegt und deren Anregungsenergien 1,7 bis 2,7 eV, vorzugsweise 1,9 bis 2,6 eV betragen.

Überraschenderweise wird durch die Zugabe der Polyether die effektiv wirksame Farbstoffmenge auf bis zu 250 % der ursprünglich optimalen Konzentration erhöht.

Der mittlere Durchmesser der volumengleichen Kugel der Emulsionskörner beträgt vorzugsweise 0,3 bis 2,0 μm , insbesondere 0,5 bis 1,5 μm .

5 Bevorzugt sind Silberhalogenidemulsionen, bei denen tafelförmige hexagonale Kristalle mit einem Aspektverhältnis von wenigstens 5 wenigstens 50 %, insbesondere wenigstens 70 % der Projektionsfläche ausmachen, wobei das Nachbarkantenverhältnis bevorzugt zwischen 1 : 1 und 2 : 1 liegt.

Monodisperse Emulsionen sind bevorzugt.

10 Wenn die Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III) vor oder während der chemischen Reifung zugesetzt werden, werden sie vorzugsweise in einer Menge von 10^{-5} bis 1 Mol/Mol Silberbromidiodid der betreffenden Schicht zugesetzt.

Die Anwendung der Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III) ist nicht auf die rot- bzw. grünsensibilisierten Schichten höchster Empfindlichkeit beschränkt. Sie können zusätzlich in einer oder mehreren der blauempfindlichen Schichten und in Schichten, die grün- oder rotsensibilisiert sind, aber nicht die höchste Empfindlichkeit aufweisen, eingesetzt werden. Die optimalen Mengen entsprechen, je nach Zeit des Zusatzes, den zuvor genannten Bereichen.

15 Die Verwendung der Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III) in den rot- bzw. grünempfindlichen Schichten höchster Empfindlichkeit bewirkt nicht nur eine Verbesserung der Entwicklungskinetik, sondern auch einen verbesserten Blau-Minusblau-Abstand, das heißt eine Vergrößerung des Abstandes der Empfindlichkeit im Bereich der Sensibilisatorempfindlichkeit zur Eigenempfindlichkeit der Silberbromidiodidemulsion.

20 Die erfindungsgemäßen Silberhalogenidmaterialien sind insbesondere als farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien geeignet.

Beispiele für farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme und Farbpositivfilme.

25 Geeignete Träger zur Herstellung farbfotografischer Materialien sind z.B. Filme und Folien von halbsynthetischen und synthetischen Polymeren, wie Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat und Polycarbonat. Sie können zum Zwecke der Abschirmung von Licht schwarz gefärbt sein. Die Oberfläche des Trägers wird im allgemeinen einer Behandlung unterzogen, um die Adhäsion der fotografischen Emulsionsschicht zu verbessern, beispielsweise einer Corona-Entladung mit nachfolgendem Antrag einer Substratschicht.

Die farbfotografischen Materialien enthalten neben den rot-, grün- und blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und der Gelbfilterschicht übliche Zwischenschichten und Schutzschichten.

30 Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörnchen und Farbkuppler.

Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürliche vorkommende Polymere ersetzt werden.

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

40 Das als lichtempfindlicher Bestandteil in den Schichten, die nicht die rot- bzw. grünsensibilisierten Schichten höchster Empfindlichkeit sind, befindliche Silberhalogenid kann als Halogenid Chlorid, Bromid oder Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 15 mol-% aus Iodid, zu 0 bis 20 mol-% aus Chlorid und zu 65 bis 100 mol-% aus Bromid bestehen. Im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrfilmen werden üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen verwendet. Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt

45 wenigstens 5:1, insbesondere 5:1 bis 20:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Insbesondere in den Schichten, die den Kronenether enthalten, können solche plättchenförmigen Silberhalogenidkörnchen enthalten sein.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 μm und 2,0 μm , die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als ± 30 % von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenztriazolat 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 Physique Photographique, Paul Montel, Paris (1967), G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, The Focal Press, London (1966),

V.L. Zelikman et al, Making and Coating Photographic Emulsion, The Focal Press, London (1966) aus löslichen Silber-
salzen 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 Silberhalogenidkomplexbild-
ner zusätzlich verwendet werden. Zu letzteren gehören z.B. Ammoniak, Thioether, Imidazol, Ammoniumthiocyanat oder
überschüssiges Halogenid. Die Zusammenführung der wasserlöslichen Silbersalze und der Halogenide erfolgt wahl-
weise nacheinander nach dem single-jet- oder gleichzeitig nach dem double-jet-Verfahren oder nach beliebiger Kombi-
nation 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 physi-
kalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder Silberhalogenidkomplexie-
rungsmittel 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.

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 Hydro-
xyl- 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, aroma-
tische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitro-
indazol, gegebenenfalls substituierte Benzotriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet
sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z.B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetra-
zole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe,
z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research
Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel 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 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. Entwicklungsbeschleu-
nigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.). Neben natürlichen oberflächenaktiven Verbindungen, z.B. Saponin, fin-
den hauptsächlich synthetische oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) Verwendung: nicht-ionische Tenside, z.B.
Alkylenoxidverbindungen, Glycerinverbindungen oder Glycidolverbindungen, kationische Tenside, z.B. höhere Alkyl-
amine, quartäre Ammoniumsalze, Pyridinverbindungen und andere heterocyclische Verbindungen, Sulfoniumverbin-
dungen oder Phosphoniumverbindungen, anionische Tenside, enthaltend eine Säuregruppe, z.B. Carbonsäure-,
Sulfonsäure-, eine Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische Tenside, z.B.
Aminosäure- und Aminosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- oder Phosphorsäureester eines Aminoalkohols.

Als Sensibilisatorfarbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe und komplexe Merocyaninfarbstoffe
besonders geeignet.

Eine Übersicht über die als Spektralsensibilisatoren geeigneten Polymethinfarbstoffe, deren geeignete Kombina-
tionen und supersensibilisierend wirkenden Kombinationen enthält Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel IV.
Insbesondere sind die folgenden Farbstoffe - geordnet nach Spektralgebieten - geeignet:

1. als Rotsensibilisatoren

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

2. als Grünsensibilisatoren

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

3. als Blausensibilisatoren

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

Die den unterschiedlich sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschichten zugesetzten Farbkuppler sind nicht diffundierende monomere oder polymere Verbindungen.

Das farbfotografische Material kann weiterhin Verbindungen enthalten, die mit dem Entwickleroxidaionsprodukt reagieren und dabei eine fotografisch wirksame Gruppe, beispielsweise einen Entwicklungsinhibitor, abspalten, sogenannte DIR-Kuppler.

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

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

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

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-25 41 230, DE-A-25 41 274, DE-A-28 35 856, EP-A-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 auch mit Hilfe von kationischen Polymeren, sogenannten Beizenpolymeren erfolgen.

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

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

Schichten gleicher spektraler Sensibilisierung können sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörner betrifft, unterscheiden. Im allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit vom Träger entfernt angeordnet sein als die Teilschicht mit geringerer Empfindlichkeit. Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung können zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z.B. durch Schichten anderer spektraler Sensibilisierung getrennt sein. So können z.B. hochempfindliche Schichten einerseits und niedrigempfindliche Schichten andererseits jeweils zu einem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A-19 58 709, DE-A-25 30 645, DE-A-26 22 922).

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

Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden.

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 Beugß, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschicht-

dicke 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.

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

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

Üblicherweise wird das Material unmittelbar 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 Ethylen-diamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylen-diamintriessigsäure, 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.

Bei Farbumkehrmaterialien erfolgt zunächst eine Entwicklung mit einem Schwarz-Weiß-Entwickler, dessen Oxidationsprodukt nicht zur Reaktion mit den Farbkupplern befähigt ist. Es schließt sich eine diffuse Zweitbelichtung und dann Entwicklung mit einem Farbentwickler, Bleichen und Fixieren an.

In den nachfolgenden Beispielen wurden für die chemischen Reifungen in allen Fällen die optimale Gold/Schwefelmenge eingesetzt. Die angegebenen Empfindlichkeiten wurden nach jeweils vollständiger Sensibilisierung in dem durch die spektrale Sensibilisierung festgelegten Spektralbereich bestimmt (E_{sens} = Empfindlichkeit im Sensibilisierungsmaximum; E_{AgX} = Eigenempfindlichkeit der Emulsion; S = Schleier).

Die Emulsionen wurden mit den komplementärfarbigem Kupplern, gelöst in einem Kupplerlösungsmittel, versetzt und auf einen transparenten Schichtträger aus Celluloseacetat gegossen.

Die so hergestellten Proben wurden je nach Sensibilisierung mit rotem oder grünen Licht belichtet und nach einem Color-Negativ-Verfahren verarbeitet, das im "The British Journal of Photography" 1974, Seiten 597 und 508 beschrieben ist. Die Entwicklungszeiten wurden variiert.

Beispiel 1

Eingesetzt wurde eine tafelförmige Emulsion (88 Mol-% AgBr, 12 Mol-% AgI) mittlere Korngröße 1,2 μm , Aspektverhältnis 6:1. 73 % der Projektionsfläche nehmen hexagonal Plättchen mit einem Nachbarkantenverhältnis zwischen

1 : 1 und 2 : 1 ein; der Variationskoeffizient beträgt 25 %.

	Typreifung	Reifung in Anwesenheit des/der Farbstoffe und/oder der Verbindungen(en) der Formel (I) bis (III)
Temperatur (°C)	47	47
pH	6,1	6,1
U_{Ag} (mV)	100	100
Farbstoffmenge vor der Reifung ($\mu\text{mol/mol Ag}$)	-	-
Verbindung einer der Formeln (I) bis (III) vor der Reifung	-	K3
Menge der Verbindung aus vorheriger Zeile vor der Reifung ($\mu\text{mol/mol Ag}$)	-	15
Farbstoff nach der Reifung	1, 2, 3	1,2,3
Farbstoffmenge nach der Reifung ($\mu\text{mol/mol Ag}$)	90, 180, 30	90, 180, 30
Verbindung einer der Formeln (I) bis (III) nach der Reifung	-	-
Menge der Verbindung aus vorheriger Zeile ($\mu\text{mol/mol Ag}$)	-	-
optimale Reifzeit (min)	150	110
E_{sens} (rel. Einheiten), 100 Sek. Entwicklungszeit	33,2	38,7
S, 100 Sek. Entwicklungszeit	0,29	0,30
E_{Sens} (rel. Einheiten), 195 Sek. Entwicklungszeit	41,5	43,0
S, 195 Sek. Entwicklungszeit	0,29	0,31
E_{Sens} (rel. Einheiten), 255 Sek. Entwicklungszeit	41,9	43,2
S, 255 Sek. Entwicklungszeit	0,30	0,31
E_{AgX} (rel. Einheiten) , 195 Sek. Entwicklungszeit	36,0	36,1,

Beispiel 2

Eingesetzt wurde eine core-shell Emulsion; (91 Mol-% AgBr, 9 Mol-% AgI) mittlerer Korndurchmesser 1,0 µm, Kern und Hülle AgBr, dazwischen eine Schicht aus AgBrI mit 40 Mol-% AgI.

	Typreifung	Reifung in Anwesenheit des/der Farbstoffe und/oder der Verbindung(en) der Formeln (I) bis (III)
Temperatur (°C)	45	45
pH	6,5	6,5
U _{Ag} (mV)	85	85
Farbstoff vor der Reifung	-	7,8,9
Farbstoffmenge vor der Reifung (µmol/mol Ag)	-	220, 100, 20
Verbindung einer der Formeln (I) bis (III) vor der Reifung	-	K 52
Menge der Verbindung aus vorheriger Zeile (µmol/mol Ag)	-	250
Farbstoff nach der Reifung (µMol/Mol Ag)	7,8,9	-
Farbstoffmenge nach der Reifung (µmol/mol Ag)	220, 100, 20	-
Verbindung einer der Formeln (I) bis (III) nach der Reifung	-	-
Menge der Verbindung aus vorheriger Zeile (µMol/Mol Ag)	-	-
optimale Reifzeit (min)	150	110
E _{Sens} (rel. Einheiten), 100 Sek. Entwicklungszeit	32,1	35,7
S, 100 Sek. Entwicklungszeit	0,27	0,25
E _{Sens} (rel. Einheiten), 195 Sek. Entwicklungszeit	40,9	42,0
S, 195 Sek. Entwicklungszeit	0,29	0,26
E _{Sens} (rel. Einheiten), 255 Sek. Entwicklungszeit	41,8	42,2
S, 255 Sek. Entwicklungszeit	0,30	0,28
E _{AgX} (rel. Einheiten), 195 Sek. Entwicklungszeit	35,1	35,2

Beispiel 3

Eingesetzt wurde eine tafelförmige Emulsion (88 Mol-% AgBr, 12 Mol-% AgI), mittlerer Korndurchmesser 1,2 µm, Aspektverhältnis 6:1. 73 % der Projektionsfläche nehmen hexagonal Plättchen mit einem Nachbarkantenverhältnis zwi-

schen 1 : 1 und 2 : 1 ein; der Variationskoeffizient beträgt 25 %.

	Typreifung	Reifung in Anwesenheit des/der Farbstoffe und/oder der Verbindung(en) der Formeln (I) bis (III)
Temperatur (°C)	47	47
pH	6,1	6,1
U _{Ag} (mV)	100	100
Farbstoff vor der Reifung	-	1,2,3
Farbstoffmenge vor der Reifung (μmol/mol Ag)	-	90,180, 30
Verbindung einer der Formeln (I) bis (III) vor der Reifung	-	K2
Menge der Verbindung aus vorheriger Zeile (μmol/mol Ag)	-	110
Farbstoff nach der Reifung	1,2,3	-
Farbstoffmenge nach der Reifung (μmol/mol Ag)	90, 180, 30	-
Verbindung einer der Formeln (I) bis (III) nach der Reifung	-	-
Menge der Verbindung aus vorheriger Zeile (μmol/mol Ag)	-	-
optimale Reifzeit (min)	150	110
E _{sens} (rel. Einheiten), 100 Sek. Entwicklungszeit	32,9	37,9
S, 100 Sek. Entwicklungszeit	0,28	0,30
E _{sens} (rel. Einheiten), 195 Sek. Entwicklungszeit	41,2	42,1
S, 195 Sek. Entwicklungszeit	0,29	0,31
E _{sens} (rel. Einheiten), 255 Sek. Entwicklungszeit	41,8	42,5
S, 255 Sek. Entwicklungszeit	0,29	0,31
E _{AgX} (rel. Einheiten), 195 Sek. Entwicklungszeit	36,0	36,1

Beispiel 4

Eingesetzt wurde eine core-shell Emulsion, (91 Mol-% AgBr, 9 Mol-% AgI) mittlerer Korndurchmesser 1,0 µm, Kern und Hülle AgBr, dazwischen eine Schicht aus AgBrI mit 40 Mol-% AgI.

5

10

15

20

25

30

35

40

	Typreifung	Reifung in Anwesenheit des/der Farbstoffe und/oder der Verbindung(en der Formeln (I) bis (III))
Temperatur (°C)	45	45
pH	6,5	6,5
U _{Ag} (mV)	85	85
Farbstoff vor der Reifung	-	-
Farbstoffmenge vor der Reifung (µmol/mol Ag)	-	-
Verbindung einer der Formeln (I) bis (III) vor der Reifung	-	-
Menge der Verbindung aus vorheriger Zeile vor der Reifung (µmol/mol Ag)	-	-
Farbstoff nach der Reifung	7,8,9	7,8,9
Farbstoffmenge nach der Reifung (µmol/mol Ag)	220,100,20	220,100,20
Verbindung einer der Formeln (I) bis (III) nach der Reifung	-	K 52
Menge der Verbindung aus vorheriger Zeile (µmol/mol Ag)	-	1800
optimale Reifzeit (min)	150	110
E _{sens} (rel. Einheiten), 100 Sek. Entwicklungszeit	33,3	38,9
S, 100 Sek. Entwicklungszeit	0,23	0,25
E _{sens} (rel. Einheiten), 195 Sek. Entwicklungszeit	40,6	42,3
S, 195 Sek. Entwicklungszeit	0,25	0,26
E _{sens} (rel. Einheiten), 255 Sek. Entwicklungszeit	40,9	42,4
S, 255 Sek. Entwicklungszeit	0,26	0,27
E _{AgX} (rel. Einheiten), 195 Sek. Entwicklungszeit	35,1	35,5

45 **Beispiel 5**

Eingesetzt wurde eine tafelförmige Emulsion (88 Mol-% AgBr, 12 Mol-% AgI) mittlere Korngröße 1,2 µm, Aspektverhältnis 6:1; 73 % der Projektionsfläche nehmen hexagonal Plättchen mit einem Nachbarkantenverhältnis zwischen

50

55

1 : 1 und 2 : 1 ein; der Variationskoeffizient beträgt 25 %.

	Typreifung	Reifung in Anwesenheit des/der Farbstoffe und/oder der Verbindung(en) der Formeln (I) bis (III)
Temperatur (°C)	47	47
pH	6,1	6,1
U _{Ag} (mV)	100	100
Farbstoff vor der Reifung	-	-
Farbstoffmenge vor der Reifung (μmol/mol Ag)	-	-
Verbindung einer der Formeln (I) bis (III) vor der Reifung	-	-
Menge der Verbindung aus vorheriger Zeile vor der Reifung (μmol/mol Ag)	-	-
Farbstoff nach der Reifung	1,2,3	1,2,3
Farbstoffmenge nach der Reifung (μmol/mol Ag)	90, 180, 30	90, 180, 30
Verbindung einer der Formeln (I) bis (III) nach der Reifung	-	K 31
Menge der Verbindung aus vorheriger Zeile (μmol/mol Ag)	-	1550
optimale Reifzeit (min)	150	110
E _{sens} (rel. Einheiten), 100 Sek. Entwicklungszeit	33,2	38,7
S, 100 Sek. Entwicklungszeit	0,28	0,29
E _{sens} (rel. Einheiten), 195 Sek. Entwicklungszeit	41,5	43,0
S, 195 Sek. Entwicklungszeit	0,29	0,31
E _{sens} (rel. Einheiten), 255 Sek. Entwicklungszeit	41,9	43,2
S, 255 Sek. Entwicklungszeit	0,30	0,31
E _{AgX} (rel. Einheiten), 195 Sek. Entwicklungszeit	36,0	36,1

Beispiel 6

Eingesetzt wurde eine core-shell Emulsion (91 Mol-% AgBr, 9 Mol-% AgI) mittlere Korngröße 1,0 µm, Kern und Hülle AgBr, dazwischen eine Schicht aus AgBrI mit 40 Mol-% AgI.

	Typreifung	Reifung in Anwesenheit des/der Farbstoffe und/oder der Verbindung(en) der Formeln (I) bis (III)
Temperatur (°C)	45	45
pH	6,5	6,5
U _{Ag} (mV)	85	85
Farbstoff vor der Reifung	-	-
Farbstoffmenge vor der Reifung (µmol/mol Ag)	-	-
Verbindung einer der Formeln (I) bis (III) vor der Reifung	-	K7
Menge der Verbindung aus vorheriger Zeile vor der Reifung (µmol/mol Ag)	-	450
Farbstoff nach der Reifung	7, 8, 9	7, 8, 9
Farbstoffmenge nach der Reifung (µmol/mol Ag)	220, 100, 20	220, 100, 20
Verbindung einer der Formeln (I) bis (III) nach der Reifung	-	-
Menge der Verbindung aus vorheriger Zeile (µmol/mol Ag)	-	-
optimale Reifzeit (min)	150	110
E _{Sens} (rel. Einheiten), 100 Sek. Entwicklungszeit	33,5	39,4
S, 100 Sek. Entwicklungszeit	0,25	0,22
E _{Sens} (rel. Einheiten), 195 Sek. Entwicklungszeit	40,9	42,0
S, 195 Sek. Entwicklungszeit	0,27	0,24
E _{Sens} (rel. Einheiten), 255 Sek. Entwicklungszeit	41,1	42,4
S, 255 Sek. Entwicklungszeit	0,28	0,25
E _{AgX} (rel. Einheiten), 195 Sek. Entwicklungszeit	35,6	35,3

Beispiel 7

Eingesetzt wurde eine tafelförmige Emulsion (88 Mol-% AgBr, 12 Mol-% AgI), mittlere Korngröße 1,2 µm, Aspektverhältnis 6:1; 73 % der Projektionsfläche nehmen hexagonal Plättchen mit einem Nachbarkantenverhältnis zwischen

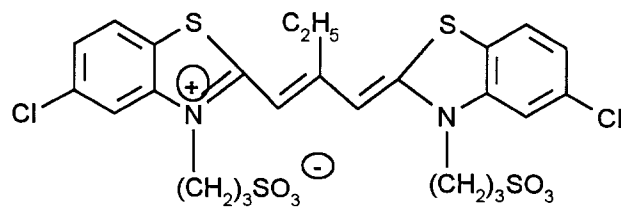
1 : 1 und 2 : 1 ein; der Variationskoeffizient beträgt 25 %.

	Typreifung	Reifung in Anwesenheit des/der Farbstoffe und/oder der Verbindung(en) der Formeln (I) bis (III)
Temp. [°C]	47	47
pH	6,5	6,5
UAg [mV]	110	110
Farbstoff vor der Reifung	-	4, 5, 6
Farbstoffmenge vor der Reifung (μmol/mol Ag)	-	135, 270, 45
Verbindung einer der Formeln (I) bis (III) vor der Reifung	-	K 2
Menge der Verbindung aus vorheriger Zeilge (μmol/mol Ag)	-	110
Farbstoff nach der Reifung	4, 5, 6	-
Farbstoffmenge nach der Reifung (μmol/mol Ag)	90, 180, 30	-

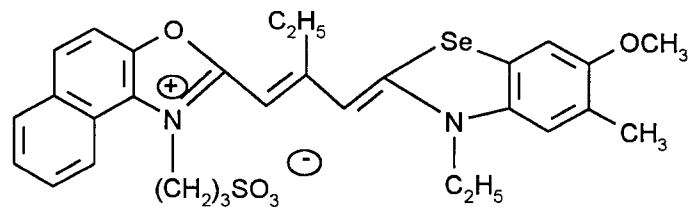
	Typreifung	Reifung in Anwesenheit des/der Farbstoffe und/oder der Verbindung(en) der Formeln (I) bis (III)
Verbindung einer der Formeln (I) bis (III) nach der Reifung	-	-
Menge der Verbindung aus vorheriger Zeile ($\mu\text{mol/mol Ag}$)	-	-
optimale Reifzeit (min)	100	80
E_{Sens} (rel. Einheiten), 100 Sek. Entwicklungszeit	33,1	38,8
S, Entwicklungszeit 100 Sek.	0,34	0,29
E_{Sens} (rel. Einheiten), 195 Sek. Entwicklungs- zeit	41,4	43,0
S, Entwicklungszeit 195 Sek.	0,35	0,30
E_{Sens} (rel. Einheiten), 255 Sek. Entwicklungszeit	42,0	43,3
S, Entwicklungszeit 255 Sek.	0,35	0,30
E_{AgX} (rel. Einheiten), 195 Sek. Entwicklungszeit	36,0	36,1

Formeln der spektralen Sensibilisatoren, die in den Beispielen eingesetzt wurden:

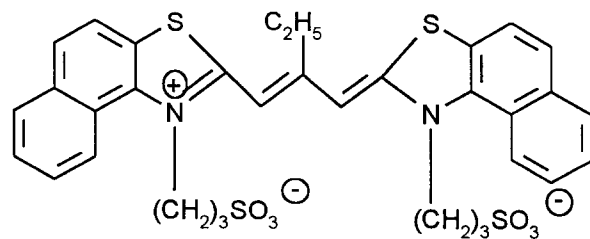
1



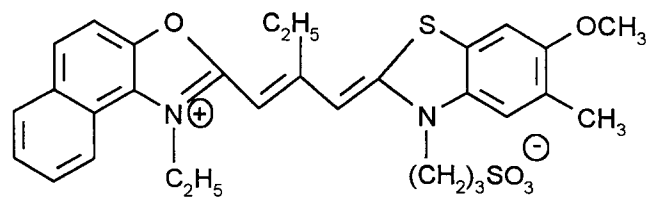
2



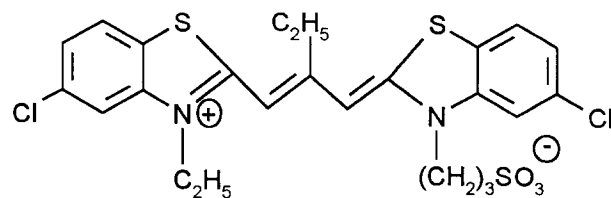
3



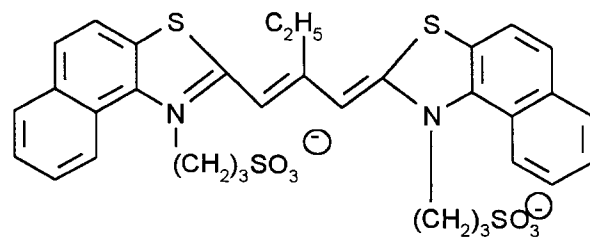
4



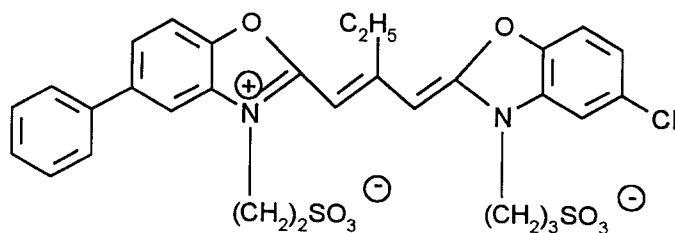
5



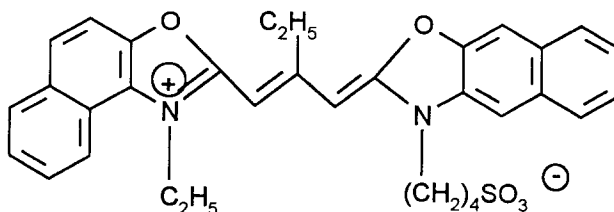
6



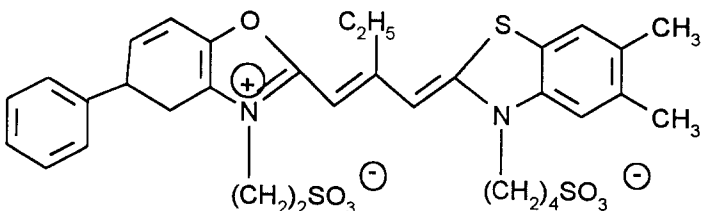
7



8



9



Die Sensibilisatoren 1 bis 6 sensibilisieren für den roten, die Sensibilisatoren 7 bis 9 für den grünen Bereich.

Beispiel 8

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Colornegativfarbentwicklung wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat 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 mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden/g AgNO₃ stabilisiert.

1. Schicht	(Antihalo-Schicht)
0,3 g	schwarzes kolloidales Silber
1,2 g	Gelatine
0,4 g	UV-Absorber UV 1
0,02 g	Trikresylphosphat (TKP)

2. Schicht	(Mikrat-Zwischenschicht)
0,25 g	AgNO ₃ einer Mikrat-Ag(BrJ)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,07µm, 0,5 Mol-% Iodid
1,0 g	Gelatine

<u>3. Schicht</u>	(niedrig-roteempfindliche Schicht)
2,7 g	AgNO ₃ einer spektral rotsensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion mit 4 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm
2,0 g	Gelatine
0,88 g	farbloser Kuppler C1
0,02 g	DIR-Kuppler D1
0,05 g	farbiger Kuppler RC-1
0,07 g	farbiger Kuppler YC-1
0,75 g	TKP

<u>4. Schicht</u>	(hoch-roteempfindliche Schicht)
2,2 g	AgNO ₃ der spektral rotsensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion gemäß Beispiel 1, die in Gegenwart der Verbindung K3 gereift wurde,
1,8 g	Gelatine
0,19 g	farbloser Kuppler C2
0,17 g	TKP

<u>5. Schicht</u>	(Zwischenschicht)
0,4 g	Gelatine
0,15 g	Weißkuppler W-1
0,06 g	Aluminiumsalz der Aurintricarbonsäure

<u>6. Schicht</u>	(niedrig-grünempfindliche Schicht)
1,9 g	AgNO ₃ einer spektral grünsensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion, 4 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,35 µm,
1,8 g	Gelatine
0,54 g	farbloser Kuppler M-1
0,24 g	DIR-Kuppler D-1
0,065 g	farbiger Kuppler YM-1
0,6 g	TKP

<u>7. Schicht</u>	(hoch-grünempfindliche Schicht)
1,25 g	AgNO ₃ einer spektral grünsensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion, 9 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 1,0 µm,
1,1 g	Gelatine
0,195 g	farbloser Kuppler M-2
0,05 g	farbiger Kuppler YM-2
0,245 g	TKP

<u>8. Schicht</u>	(Gelbfilterschicht)
0,09 g	gelbes kolloidales Silber
0,25 g	Gelatine
0,08 g	Scavenger SC1
0,40 g	Formaldehydfänger FF-1
0,08 g	TKP

<u>9. Schicht</u>	(niedrig-blauempfindliche Schicht)
0,9 g	einer spektral blausensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion, 6 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm,
2,2 g	Gelatine
1,1 g	farbloser Kuppler Y-1
0,037 g	DIR-Kuppler D-1
1,14 g	TKP

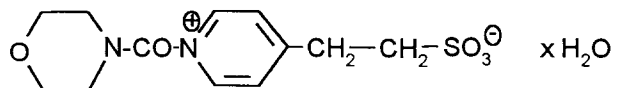
<u>10. Schicht</u>	(hoch-blauempfindliche Schicht)
0,6 g	AgNO ₃ einer spektral blausensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion, 10 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 1,2 µm,
0,6 g	Gelatine
0,2 g	farbloser Kuppler Y-1
0,003 g	DIR-Kuppler D-1
0,22 g	TKP

5	<u>11. Schicht</u>	(Mikrat-Schicht)
	0,06 g	AgNO ₃ einer Mikrat-Ag(Br,J)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,06 µm, 0,5 Mol-% Iodid,
	1 g	Gelatine
	0,3 g	UV-Absorber UV-2
10	0,3 g	TKP

15 12. Schicht (Schutz- und Härtungsschicht)

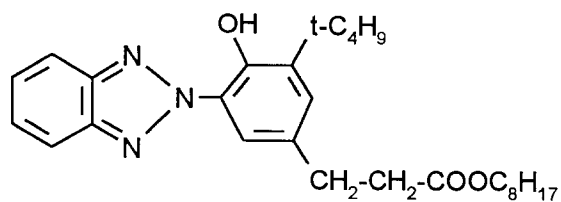
0,25 g Gelatine

0,75 g Härtungsmittel der Formel

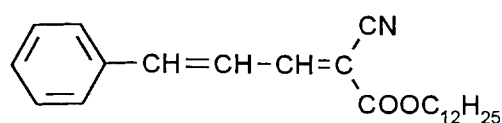


Sodaß der Gesamtschichtaufbau nach der Härtung einen Quelfaktor $\leq 3,5$ hatte.
Im Beispiel 1 verwendete Substanzen:

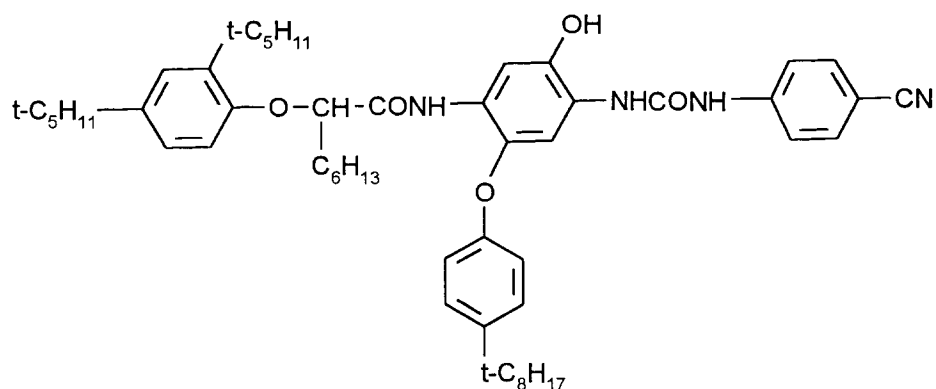
UV-1



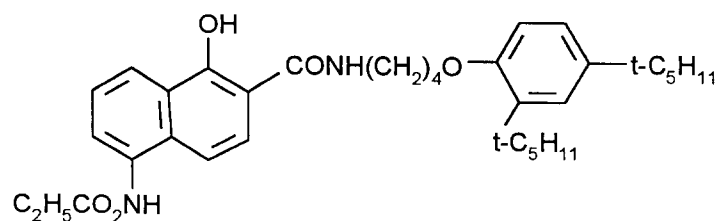
UV-2



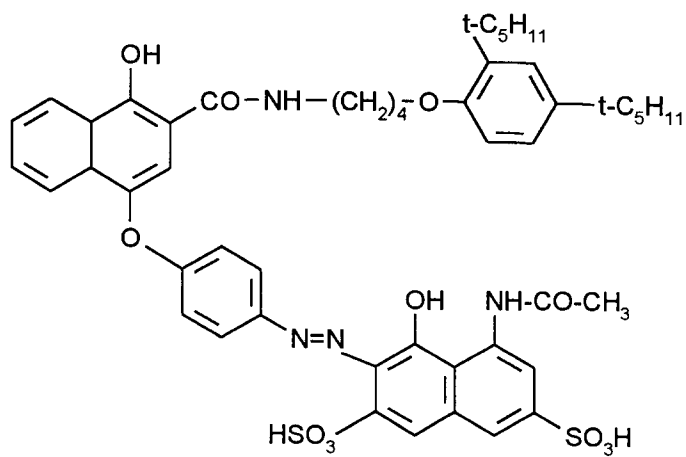
C 1



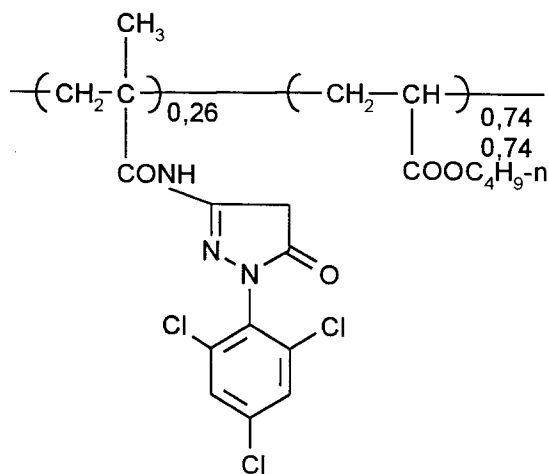
C 2



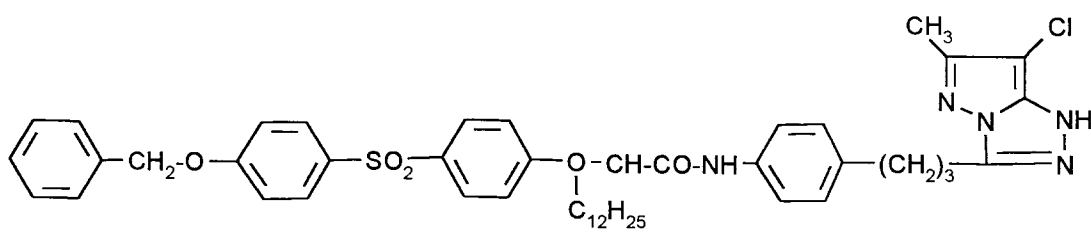
RC-1



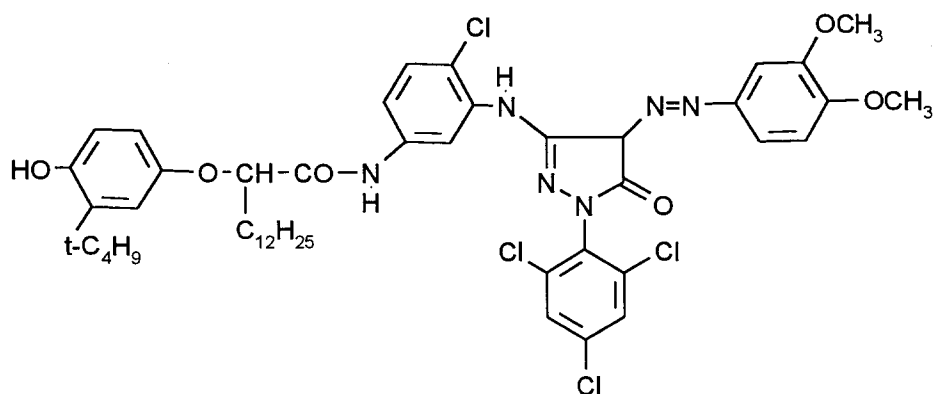
M-1



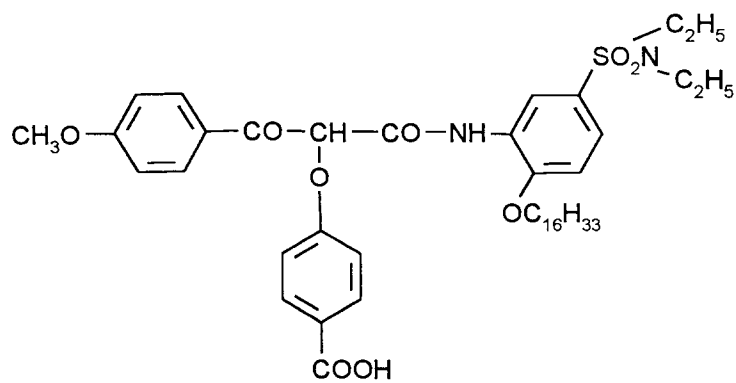
M-2



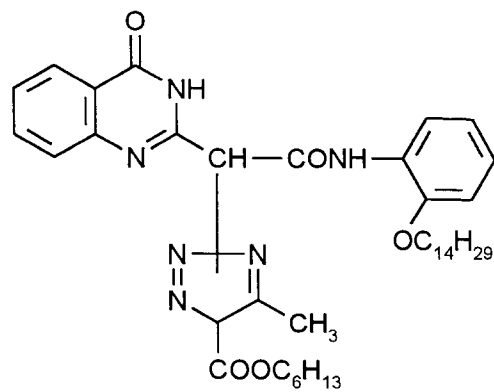
YM-1



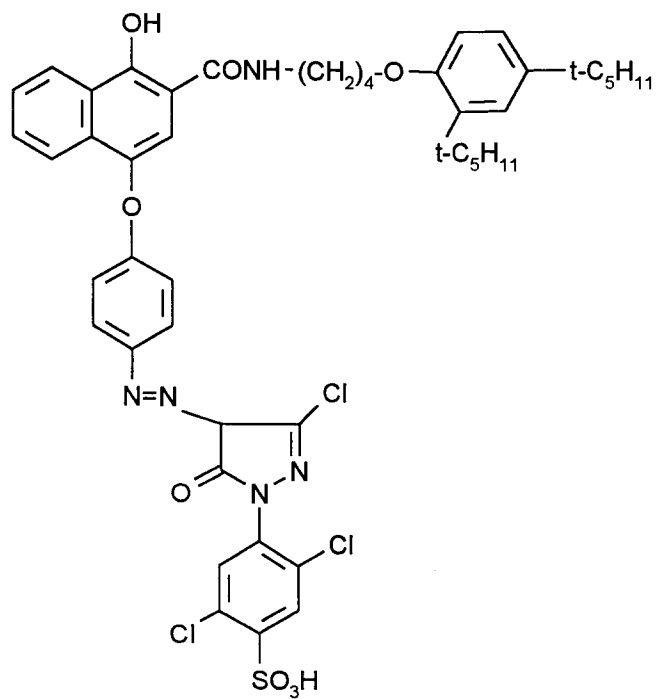
Y 1



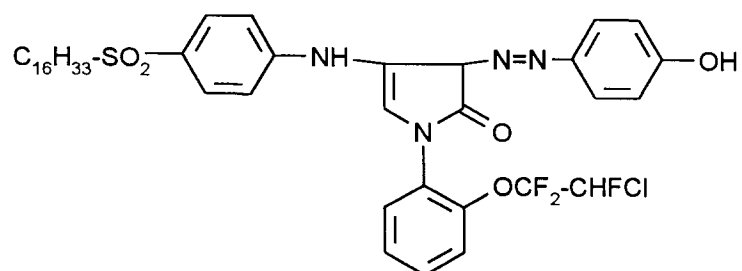
D-1



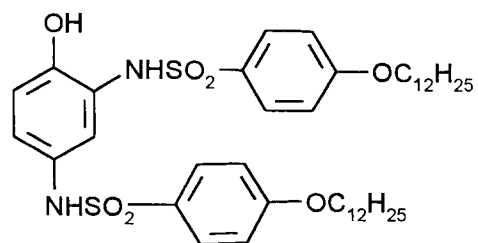
YC-1



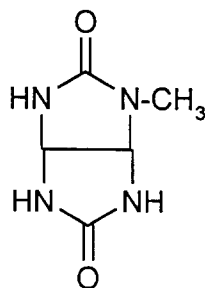
YM-2



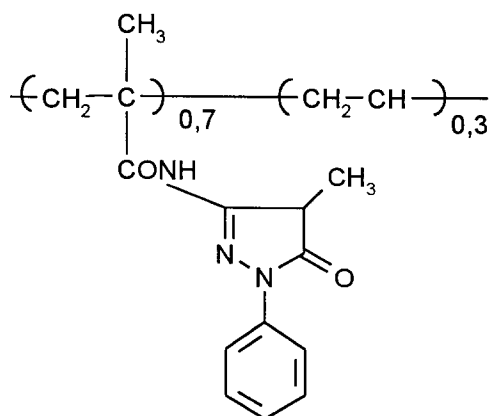
SC-1



FF-1



W-1

**Beispiel 9**

Entsprechend Beispiel 8 mit folgenden Änderungen:

Die 4. Schicht enthielt 2,2 g einer spektral rotsensibilisierte Ag(Br,I)-Emulsion mit 12 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 1,0 μm .

Die 7. Schicht enthielt 1,25 g AgNO_3 der spektral grünsensibilisierten Ag(Br,I)-Emulsion gemäß Beispiel 2, die in Gegenwart der Verbindung K 52 gereift wurde.

Beispiel 10

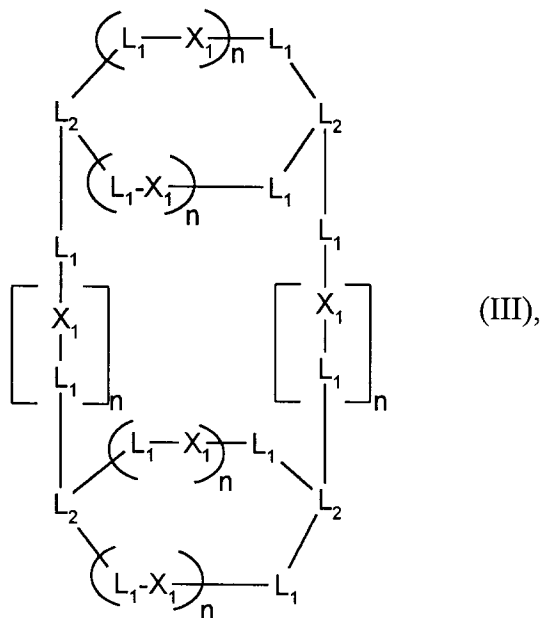
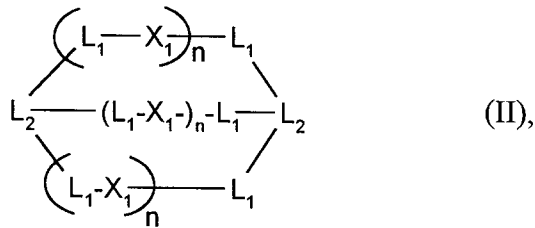
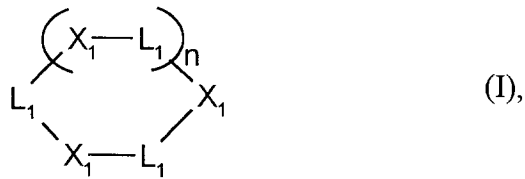
Entsprechend Beispiel 8 mit folgenden Änderungen:

Die 7. Schicht wurde entsprechend Beispiel 9 geändert.

Patentansprüche

1. Negativ entwickelndes, farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, das auf einem transparenten Träger wenigstens 2 blauempfindliche, gelbkuppelnde, wenigstens 2 grünempfindliche, purpurkuppelnde, wenigstens 2 rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und eine Gelbfilterschicht enthält, wobei die Schichten gleicher spektraler Empfindlichkeit unterschiedliche fotografische Empfindlichkeiten aufweisen, wobei die blauempfindlichen Schichten vom Träger entfernter angeordnet sind als die Gelbfilterschicht und die grün- und rotempfindlichen Schichten zum Träger näher angeordnet sind als die Gelbfilterschicht, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der höchstempfindlich grünempfindlichen und der höchstempfindlich rotempfindlichen Schichten eine Verbindung in wirksamer Menge enthält, die einer der Formeln (I), (II) oder (III)

entspricht



worin

X_1 unabhängig voneinander ein Element der 5. oder 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

L_1 unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens zwei C-Atomen in der Hauptkette, wobei die Hauptkette die Atomfolge zwischen zwei benachbarten Atomen X_1 oder einem Atom X_1 und einem dazu benachbarten Brückenkopfatom L_2 ist,

L_2 unabhängig voneinander ein Brückenkopfatom und

n eine Zahl 1 bis 10 bedeuten.

und die genannten höchstempfindlichen Schichten Silberbromidiodidemulsionen enthalten, deren Iodidanteil 1 bis 15 Mol-% beträgt.

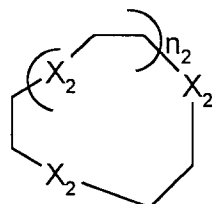
2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

X_1 Sauerstoff

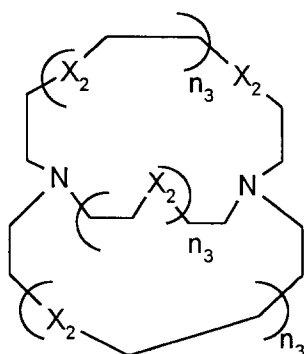
L_1 einen Kohlenstoffwasserstoffrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Hauptkette, der substituiert sein kann

L_2 Stickstoff bedeuten.

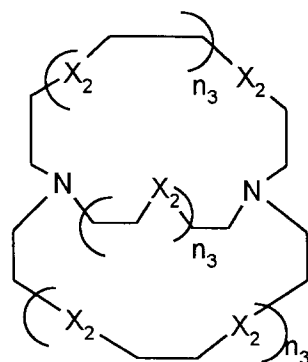
3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen den Formeln I, II und III den Formeln IV, V und VI entsprechen:



(IV),



(V),



(VI)

worin

X_2 unabhängig voneinander Stickstoff oder Sauerstoff und

n_2 und n_3 unabhängig voneinander eine Zahl 1 bis 10 bedeuten und jede Ecke eine $-CH_2-$ oder $-CH-$ Gruppe darstellt, wobei 2 benachbarte $-CH$ -Gruppen Teil eines annelierten Benzolringes sein können.

4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln (I), (II) oder (III) der Silberhalogenidemulsion der höchstempfindlich grünempfindlichen oder höchstempfindlich rot empfindlichen Schicht vor der chemischen Reifung zugesetzt wird.

EP 0 703 493 A1

5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Schicht, die eine der Verbindungen der Formeln I, II oder III enthält, plättchenförmige Silberhalogenidkristalle enthält, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke wenigstens 5:1 beträgt.

5 6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß plättchenförmige, hexagonale Silberhalogenidkristalle mit einem Aspektverhältnis von wenigstens 5 wenigstens 50 % der Projektionsfläche ausmachen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 4105

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y,D	EP-A-0 509 810 (KONICA CORPORATION) 21.Oktober 1992 * Seite 2, Zeile 49 - Seite 18, Zeile 5 * ---	1-6	G03C1/09 G03C1/10 G03C1/28 G03C7/30
Y	EP-A-0 521 477 (KONICA CORPORATION) 7.Januar 1993 * Beispiel 3 * -----	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 23.November 1995	Prüfer Markowski, V
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)