

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 703 493 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**20.08.1997 Patentblatt 1997/34**

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

(21) Anmeldenummer: **95114105.0**

(22) Anmeldetag: **08.09.1995**

**(54) Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial**

Colour photographic silver halide material

Matériau photographique couleur à l'halogénure d'argent

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

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**27.03.1996 Patentblatt 1996/13**

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**  
**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)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 509 810**

**EP-A- 0 521 477**

**EP 0 703 493 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein 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, und das sich durch eine verbesserte Entwicklungskinetik auszeichnet.

Das erfindungsgemäße Material ist dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der höchstempfindlich grünempfindlichen und der höchstempfindlich rotempfindlichen 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 rotempfindliche 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 rotempfindlich) 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

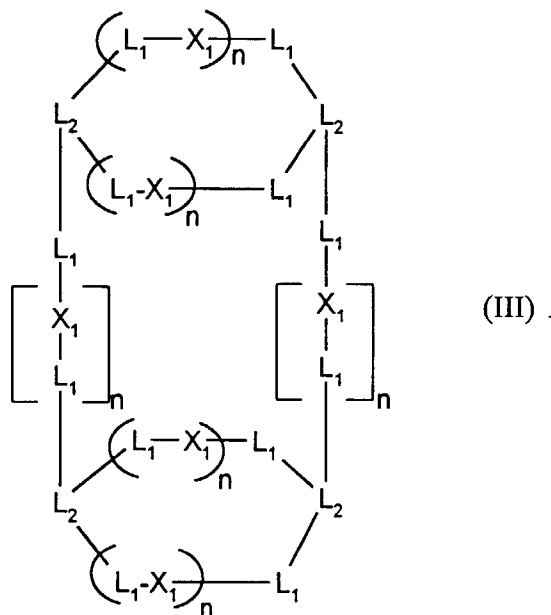
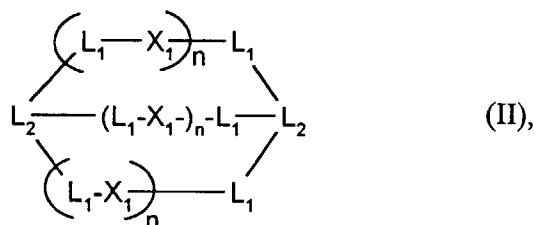
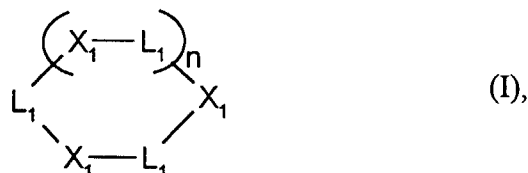
a) die Fällung von hochdispersen, kolloidgeschützten, in Wasser nahezu unlöslichen Silberhalogeniden durch doppelte Umsetzung zwischen wäßrigen Alkali- oder Ammoniumhalogenidlösungen und wäßrigen Silber- oder Silberdiamminnitratlösungen in Anwesenheit von Gelatine als Schutzkolloid, wobei sich an die 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, Rhodanoaurate (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 Beugung zu lichtempfindlichen Bildaufzeichnungsmaterialien konditionierten chemisch gereiften Emulsionen. Hierdurch werden die chemisch 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 Silberbromidiodid der betreffenden Schicht zugesetzt werden, entsprechen den Formeln (I), (II) und (III):



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

$\text{X}_1$  unabhängig voneinander ein Element der 5. oder 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

$\text{L}_1$  unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens zwei C-Atomen in der Hauptkette, wobei die Hauptkette die Atomfolge zwischen zwei benachbarten Atomen  $\text{X}_1$  oder einem Atom  $\text{X}_1$ , und einem dazu benachbarten Brückenkopfatom  $\text{L}_2$  ist,

$L_2$  unabhängig voneinander ein Brückenkopfatom und

$n$  eine Zahl 1 bis 10.

5 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.

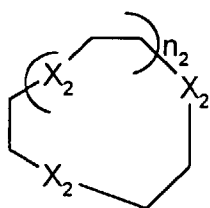
Brückenkopfatome  $L_2$  sind vorzugsweise Stickstoffatome.

10 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.

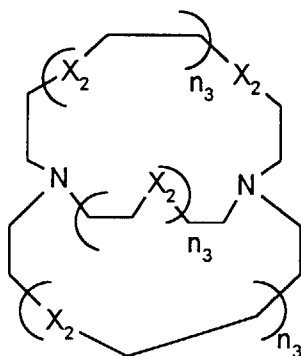
Die Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III) sind literaturbekannt und werden üblicherweise als Kronenether bezeichnet, auch wenn die Sauerstoffatome der Ethergruppen durch andere Elemente der 6. oder durch Element der

15 5. Hauptgruppe (s.o.) ersetzt sein können.

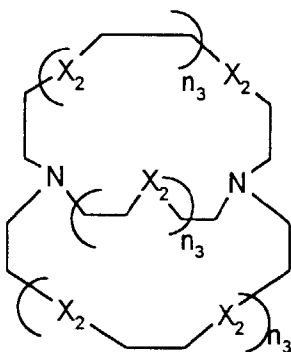
Bevorzugte Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III) entsprechen den Formeln (IV), (V) und (VI)



(IV),



(V),



(VI)

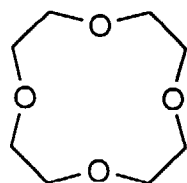
worin

$X_2$  unabhängig voneinander Stickstoff oder Sauerstoff, vorzugsweise Sauerstoff und

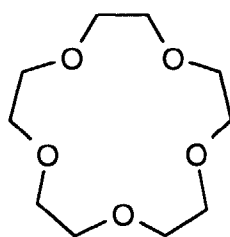
$n_2$  und  $n_3$  unabhängig voneinander eine Zahl 1 bis 10 bedeuten und jede Ecke eine  $-CH_2-$  oder  $-CH-$ Gruppe dar-

stellt, wobei 2 benachbarte -CH-Gruppen Teil eines anellierten Benzolringes sind.

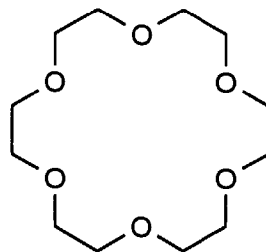
Geeignete Verbindungen der Formeln (I) bis (VI) sind:



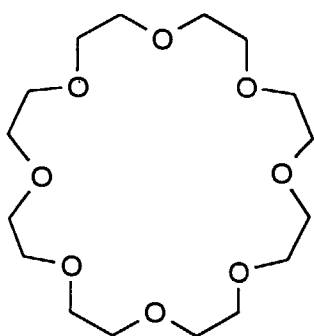
K1



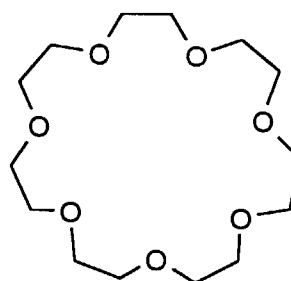
K2



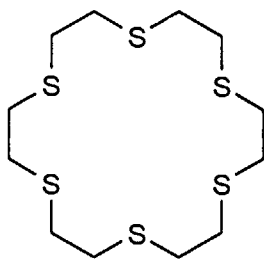
K3



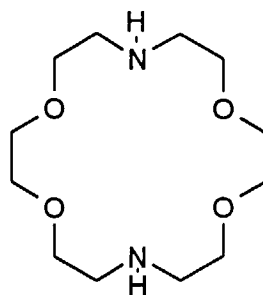
K4



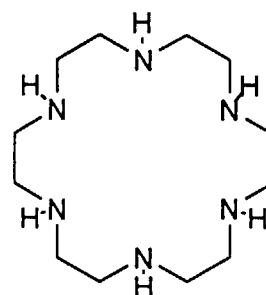
K5



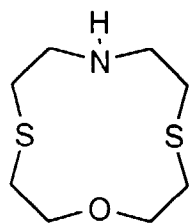
K6



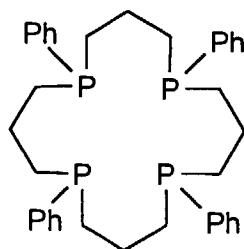
K7



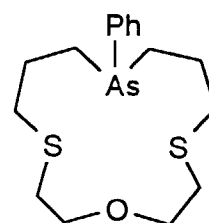
K8



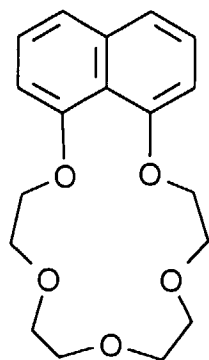
K9



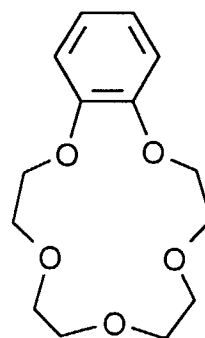
K10



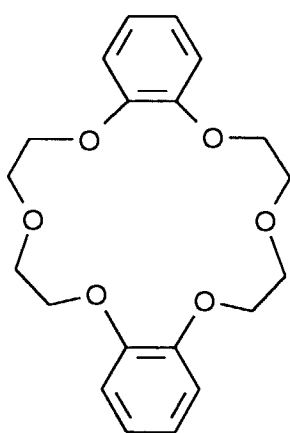
K11



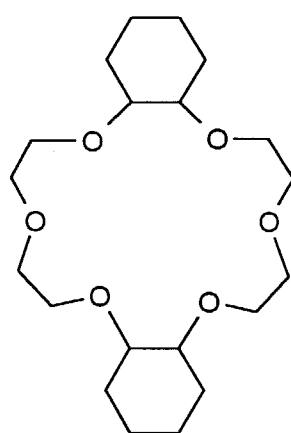
K12



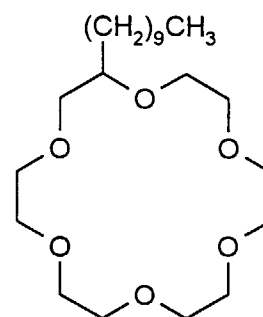
K13



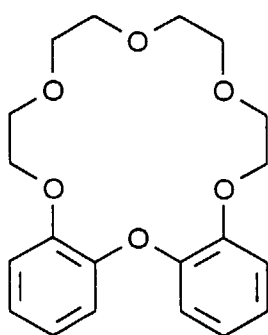
K14



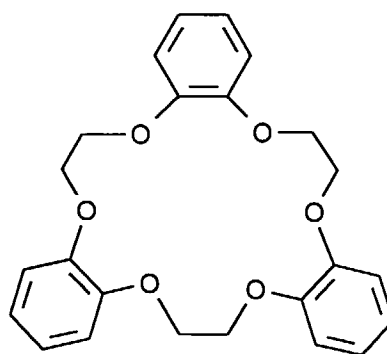
K15



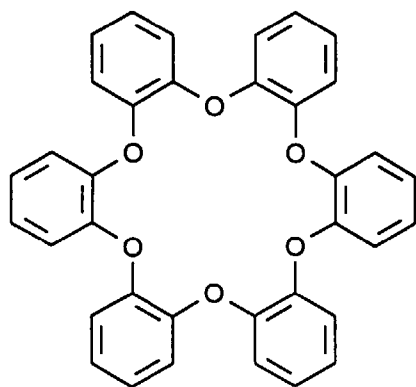
K16



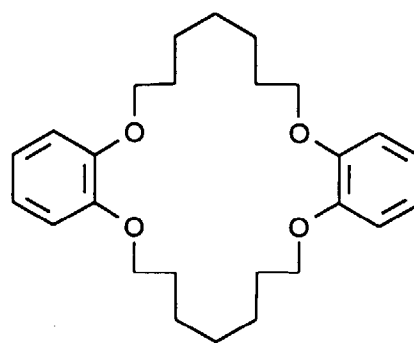
K17



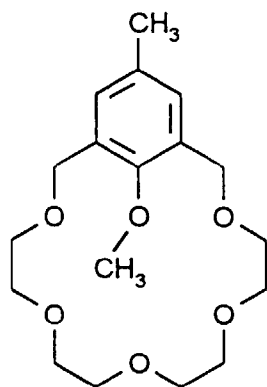
K18



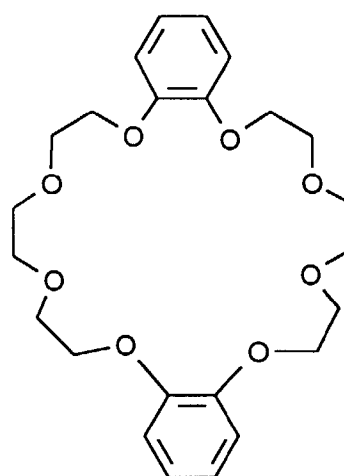
K19



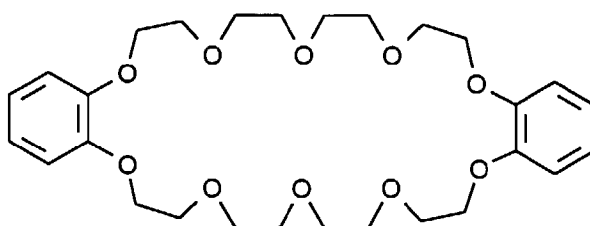
K20



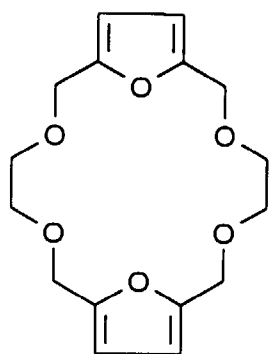
K21



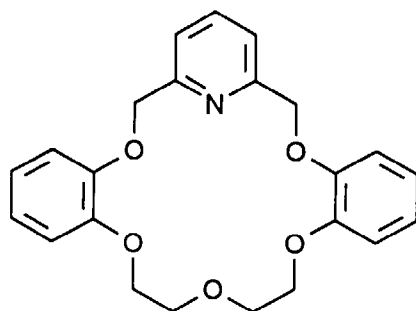
K22



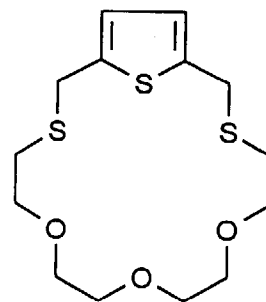
K23



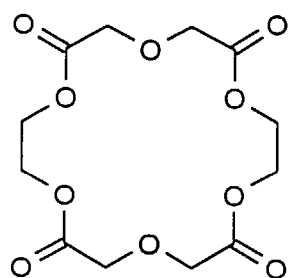
K24



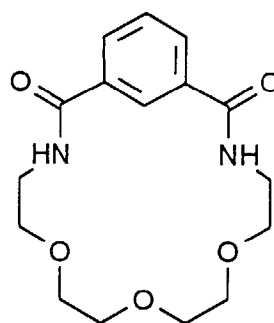
K25



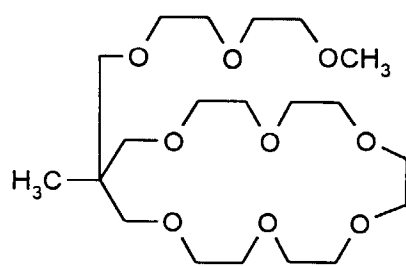
K26



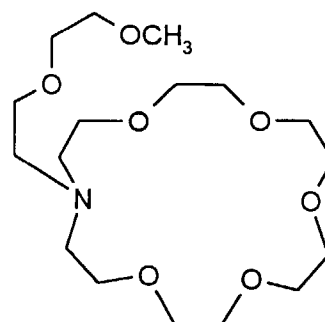
K27



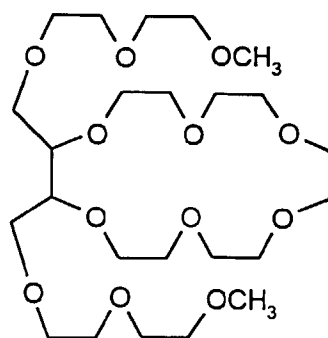
K28



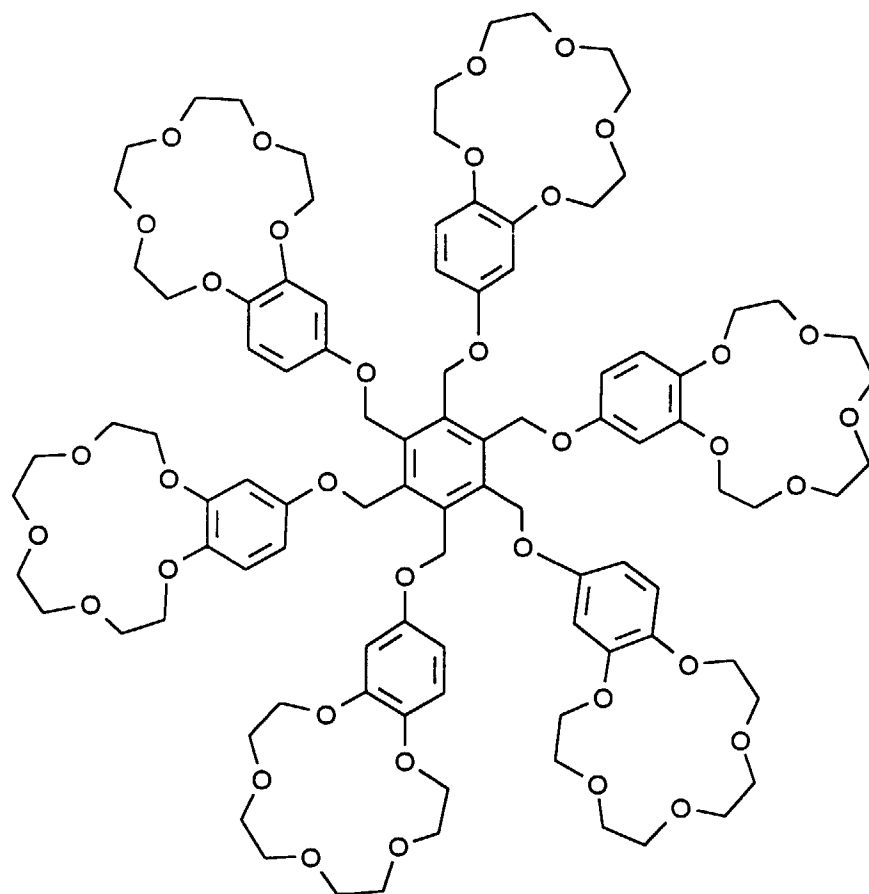
K29



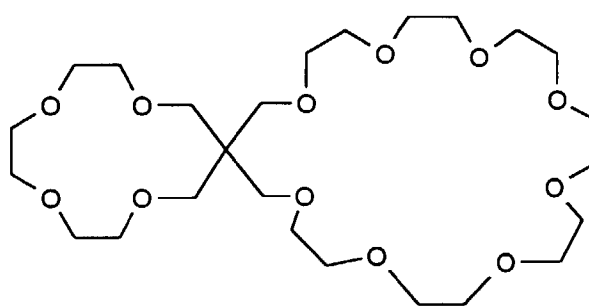
K30



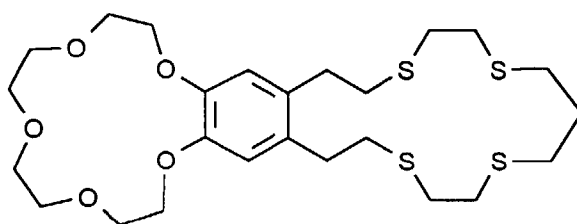
K31



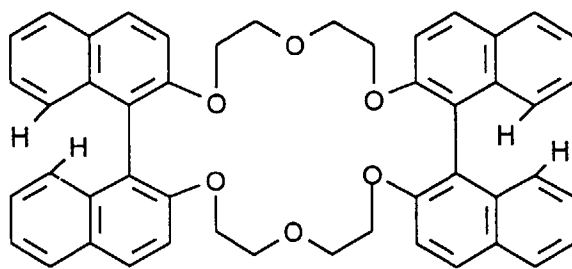
K32



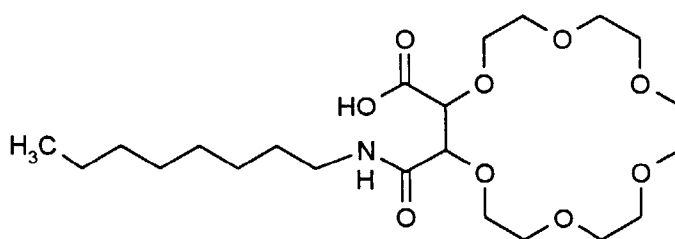
K33



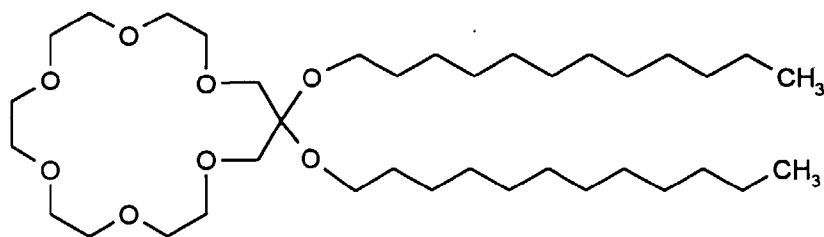
K34



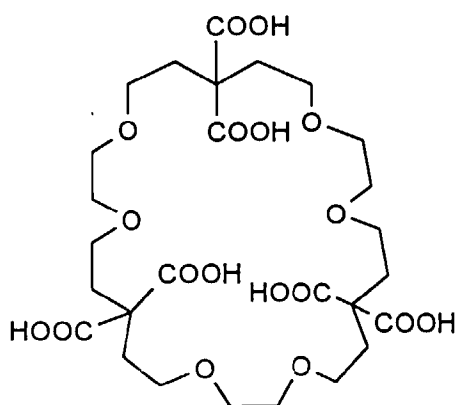
K35



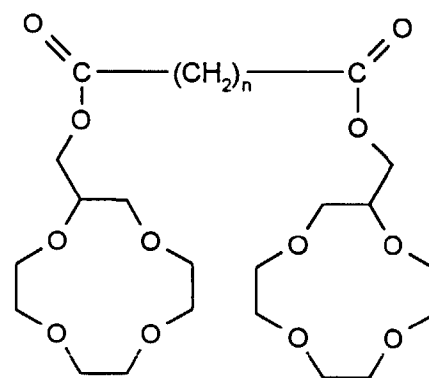
K36



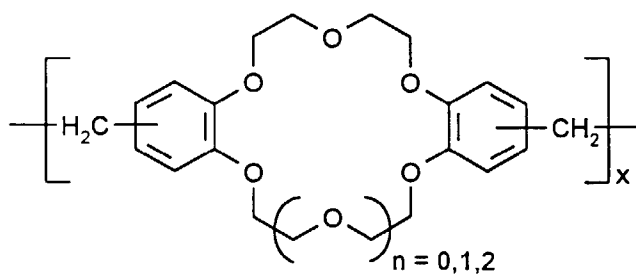
K37



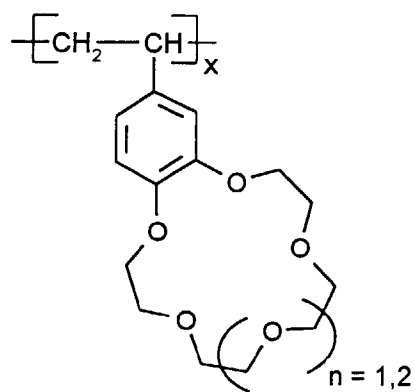
K38



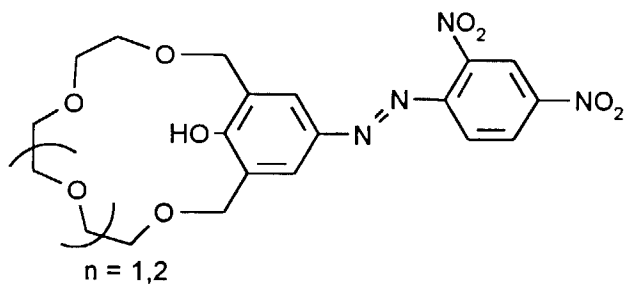
K39



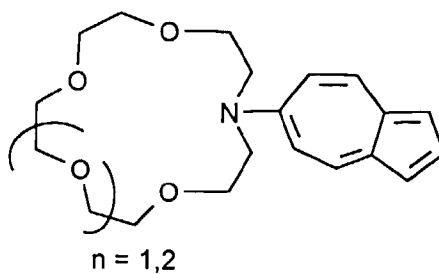
K40



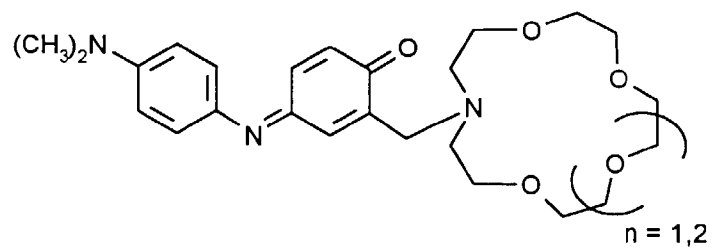
K41



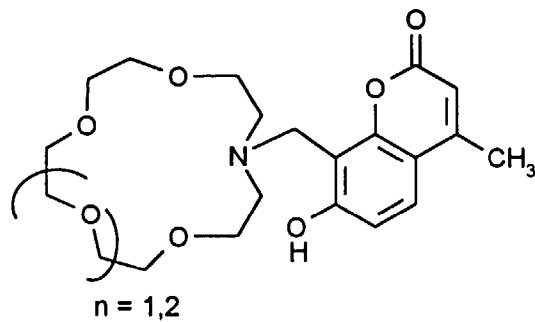
K42



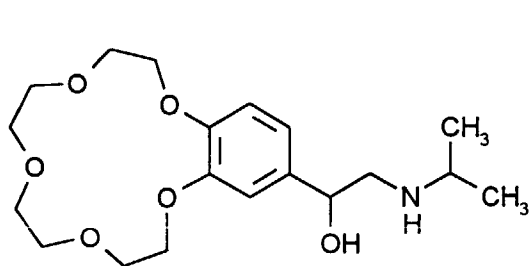
K43



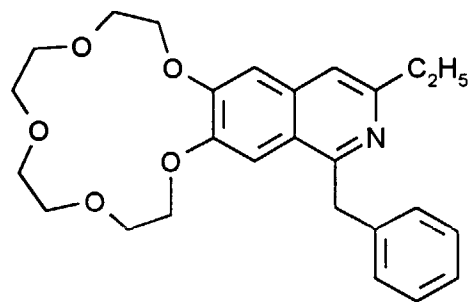
K44



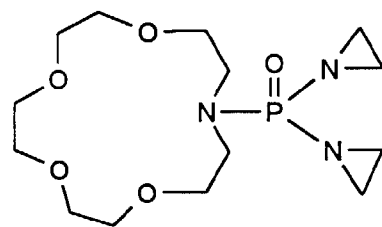
K45



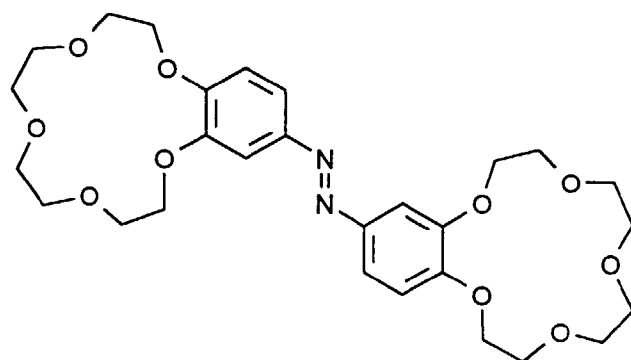
K46



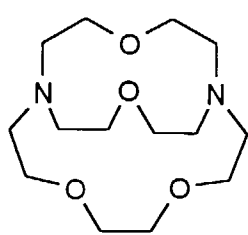
K47



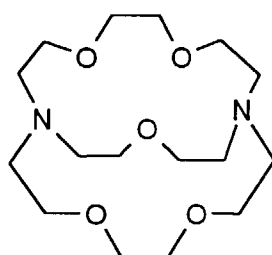
K48



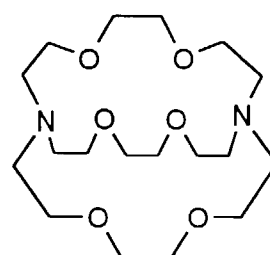
K49



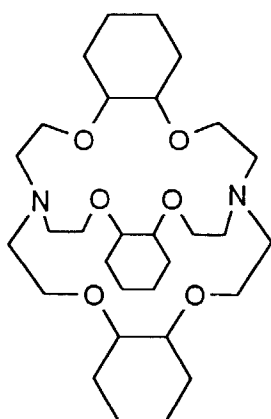
K50



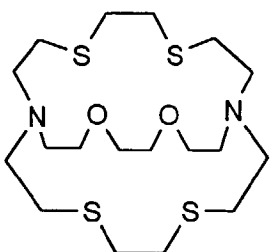
K51



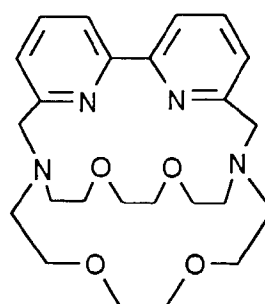
K52



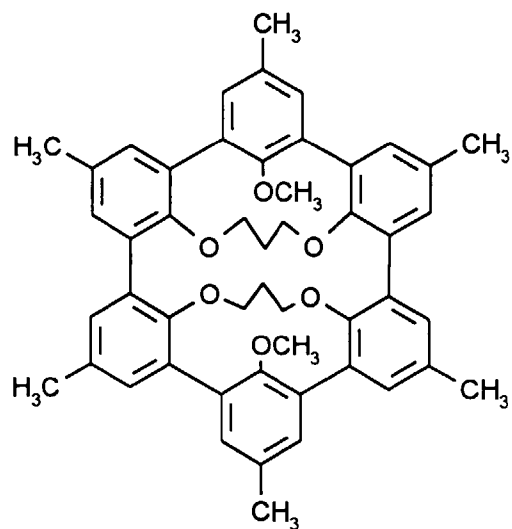
K53



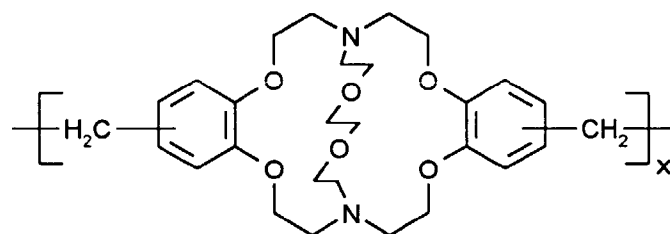
K54



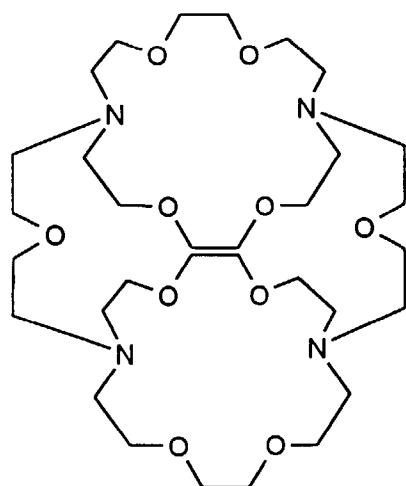
K55



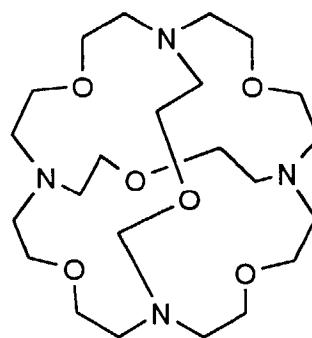
K56



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.

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.

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.

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.

Die erfindungsgemäßen Silberhalogenidmaterialien sind insbesondere als farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien geeignet.

Beispiele für farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme und Farbpositivfilme.

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.

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.

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.

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 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  $\pm 30$  % von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silber-salze enthalten, z.B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

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

Die fotografischen Emulsionen können nach verschiedenen Methoden (z.B. P. Glafkides, Chimie et Physique Pho-

tographique, Paul Montel, Paris (1967), G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, The Focal Press, London (1966), V.L. Zelikman et al, Making and Coating Photographic Emulsion, The Focal Press, London (1966) aus löslichen Silbersalzen und löslichen Halogeniden hergestellt werden.

Die Fällung des Silberhalogenids erfolgt bevorzugt in Gegenwart des Bindemittels, z.B. der Gelatine und kann im sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden, wobei vorzugsweise Silberhalogenidkomplexbildner zusätzlich verwendet werden. Zu letzteren gehören z.B. Ammoniak, Thioether, Imidazol, Ammoniumthiocyanat oder überschüssiges Halogenid. Die Zusammenführung der wasserlöslichen Silbersalze und der Halogenide erfolgt wahlweise nacheinander nach dem single-jet- oder gleichzeitig nach dem double-jet-Verfahren oder nach beliebiger Kombination beider Verfahren. Bevorzugt wird die Dosierung mit steigenden Zuflußraten, wobei die "kritische" Zufuhrgeschwindigkeit, bei der gerade noch keine Neukeime entstehen, nicht überschritten werden sollte. Der pAg-Bereich kann während der Fällung in weiten Grenzen variieren, vorzugsweise wird das sogenannte pAg-gesteuerte Verfahren benutzt, bei dem ein bestimmter pAg-Wert konstant gehalten oder ein definiertes pAg-Profil während der Fällung durchgeführt wird. Neben der bevorzugten Fällung bei Halogenidüberschuß ist aber auch die sogenannte inverse Fällung bei Silberionenüberschuß möglich. Außer durch Fällung können die Silberhalogenidkristalle auch durch physikalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder Silberhalogenidkomplexierungsmitteln wachsen. Das Wachstum der Emulsionskörner kann sogar überwiegend durch Ostwaldreifung erfolgen, wobei vorzugsweise eine feinkörnige, sogenannte Lippmann-Emulsion, mit einer schwerer löst lichen 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 Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), S. 2-58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, gegebenenfalls substituierte Benzotriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z.B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure 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. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.). Neben natürlichen oberflächenaktiven Verbindungen, z.B. Saponin, finden hauptsächlich synthetische oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) Verwendung: nicht-ionische Tenside, z.B. Alkylenoxidverbindungen, Glycerinverbindungen oder Glycidolverbindungen, kationische Tenside, z.B. höhere Alkylamine, quartäre Ammoniumsalze, Pyridinverbindungen und andere heterocyclische Verbindungen, Sulfoniumverbindungen 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 Sensibilisierungsfarbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe und komplexe Merocyaninfarbstoffe besonders geeignet.

Eine Übersicht über die als Spektralsensibilisatoren geeigneten Polymethinfarbstoffe, deren geeignete Kombinationen 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-naphthothiazia- bzw. -selenocarbocyanine und 9-Ethyl-naphthothiazoxa- 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 Apomercyanine 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 Entwickleroxidationsprodukt 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, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoessäureester, 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 Entwickleroxidationsprodukten 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 entfernter angeordnet sein als die Teilschicht mit geringerer Empfindlichkeit. Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung können zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z.B. durch Schichten anderer spektraler Sensibilisierung getrennt sein. So können z.B. 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,  $D_{\text{Min}}$ -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 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.

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 Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z.B. Wasserstoffperoxid.

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

Günstige Ergebnisse können bei Verwendung eines darauf folgenden Schlußbades, das keinen oder nur wenig Formaldehyd enthält, erhalten werden.

Die Wässerung kann aber durch ein Stabilisierbad vollständig ersetzt werden, das üblicherweise im Gegenstrom geführt wird. Dieses Stabilisierbad übernimmt bei Formaldehydzusatz auch die Funktion eines Schlußbades.

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 Cellulosetriacetat 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 hexagonale Plättchen mit einem Nachbarkantenverhältnis zwischen 1 : 1 und 2 : 1 ein; der Variationskoeffizient beträgt 25 %.

|                                                                               | Typreifung  | Reifung in Anwesenheit<br>des/der Farbstoffe<br>und/oder der Verbindun-<br>gen(en) der Formel (I)<br>bis (III) |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Temperatur (°C)                                                               | 47          | 47                                                                                                             |
| pH                                                                            | 6,1         | 6,1                                                                                                            |
| U <sub>Ag</sub> (mV)                                                          | 100         | 100                                                                                                            |
| Farbstoffmenge vor der<br>Reifung (μmol/mol Ag)                               | -           | -                                                                                                              |
| Verbindung einer der Formeln<br>(I) bis (III) vor der Reifung                 | -           | K3                                                                                                             |
| Menge der Verbindung aus<br>vorheriger Zeile vor der<br>Reifung (μmol/mol Ag) | -           | 15                                                                                                             |
| Farbstoff nach der Reifung                                                    | 1, 2, 3     | 1,2,3                                                                                                          |
| Farbstoffmenge nach der<br>Reifung (μmol/mol Ag)                              | 90, 180, 30 | 90, 180, 30                                                                                                    |
| Verbindung einer der Formeln<br>(I) bis (III) nach der Reifung                | -           | -                                                                                                              |
| Menge der Verbindung aus<br>vorheriger Zeile (μmol/mol<br>Ag)                 | -           | -                                                                                                              |

|                                                                  | Typreifung | Reifung in Anwesenheit<br>des/der Farbstoffe<br>und/oder der Verbindun-<br>gen(en) der Formel (I)<br>bis (III) |
|------------------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| optimale Reifzeit (min)                                          | 150        | 110                                                                                                            |
| $E_{\text{sens}}$ (rel. Einheiten),<br>100 Sek. Entwicklungszeit | 33,2       | 38,7                                                                                                           |
| S, 100 Sek. Entwicklungszeit                                     | 0,29       | 0,30                                                                                                           |
| $E_{\text{Sens}}$ (rel. Einheiten), 195<br>Sek. Entwicklungszeit | 41,5       | 43,0                                                                                                           |
| S, 195 Sek. Entwicklungszeit                                     | 0,29       | 0,31                                                                                                           |
| $E_{\text{Sens}}$ (rel. Einheiten),<br>255 Sek. Entwicklungszeit | 41,9       | 43,2                                                                                                           |
| S, 255 Sek. Entwicklungszeit                                     | 0,30       | 0,31                                                                                                           |
| $E_{\text{AgX}}$ (rel. Einheiten) , 195<br>Sek. Entwicklungszeit | 36,0       | 36,1,                                                                                                          |

**Beispiel 2**

Eingesetzt wurde eine core-shell Emulsion; (91 Mol-% AgBr, 9 Mol-% AgI) mittlerer Korndurchmesser 1,0  $\mu\text{m}$ , Kern und Hülle AgBr, dazwischen eine Schicht aus AgBrI mit 40 Mol-% AgI.

|                                                                         | Typreifung | Reifung in Anwesenheit<br>des/der Farbstoffe<br>und/oder der<br>Verbindung(en) der<br>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<br>Reifung ( $\mu\text{mol/mol Ag}$ )            | -          | 220, 100, 20                                                                                                |
| Verbindung einer der<br>Formeln (I) bis (III) vor der<br>Reifung        | -          | K 52                                                                                                        |
| Menge der Verbindung aus<br>vorheriger Zeile ( $\mu\text{mol/mol Ag}$ ) | -          | 250                                                                                                         |
| Farbstoff nach der Reifung<br>( $\mu\text{Mol/Mol Ag}$ )                | 7,8,9      | -                                                                                                           |

|                                                                         | Typreifung   | Reifung in Anwesenheit<br>des/der Farbstoffe<br>und/oder der<br>Verbindung(en) der<br>Formeln (I) bis (III) |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Farbstoffmenge nach der<br>Reifung ( $\mu\text{mol/mol Ag}$ )           | 220, 100, 20 | -                                                                                                           |
| Verbindung einer der<br>Formeln (I) bis (III) nach<br>der Reifung       | -            | -                                                                                                           |
| Menge der Verbindung aus<br>vorheriger Zeile ( $\mu\text{Mol/Mol Ag}$ ) | -            | -                                                                                                           |
| optimale Reifzeit (min)                                                 | 150          | 110                                                                                                         |
| $E_{\text{Sens}}$ (rel. Einheiten),<br>100 Sek. Entwicklungszeit        | 32,1         | 35,7                                                                                                        |
| S, 100 Sek.<br>Entwicklungszeit                                         | 0,27         | 0,25                                                                                                        |
| $E_{\text{Sens}}$ (rel. Einheiten),<br>195 Sek. Entwicklungszeit        | 40,9         | 42,0                                                                                                        |
| S, 195 Sek.<br>Entwicklungszeit                                         | 0,29         | 0,26                                                                                                        |
| $E_{\text{Sens}}$ (rel. Einheiten),<br>255 Sek. Entwicklungszeit        | 41,8         | 42,2                                                                                                        |
| S. 255 Sek.<br>Entwicklungszeit                                         | 0,30         | 0,28                                                                                                        |
| $E_{\text{AgX}}$ (rel. Einheiten),<br>195 Sek. Entwicklungszeit         | 35,1         | 35,2                                                                                                        |

**Beispiel 3**

Eingesetzt wurde eine tafelförmige Emulsion (88 Mol-% AgBr, 12 Mol-% AgI), mittlerer Korndurchmesser  $1,2 \mu\text{m}$ , 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<br>des/der Farbstoffe<br>und/oder der<br>Verbindung(en) der<br>Formeln (I) bis (III) |
|------------------------------------------------------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Temperatur (°C)                                                  | 47         | 47                                                                                                          |
| pH                                                               | 6,1        | 6,1                                                                                                         |
| U <sub>Ag</sub> (mV)                                             | 100        | 100                                                                                                         |
| Farbstoff vor der Reifung                                        | -          | 1,2,3                                                                                                       |
| Farbstoffmenge vor der<br>Reifung (μmol/mol Ag)                  | -          | 90,180, 30                                                                                                  |
| Verbindung einer der<br>Formeln (I) bis (III) vor der<br>Reifung | -          | K2                                                                                                          |
| Menge der Verbindung aus<br>vorheriger Zeile (μmol/mol<br>Ag)    | -          | 110                                                                                                         |
| Farbstoff nach der Reifung                                       | 1,2,3      | -                                                                                                           |

|                                                                      |             |                                                                                                 |
|----------------------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                      | Typreifung  | Reifung in Anwesenheit des/der Farbstoffe und/oder der Verbindung(en) der Formeln (I) bis (III) |
| Farbstoffmenge nach der Reifung ( $\mu\text{mol/mol Ag}$ )           | 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                                                                                             |
| $E_{\text{sens}}$ (rel. Einheiten), 100 Sek. Entwicklungszeit        | 32,9        | 37,9                                                                                            |
| $S$ , 100 Sek. Entwicklungszeit                                      | 0,28        | 0,30                                                                                            |
| $E_{\text{sens}}$ (rel. Einheiten), 195 Sek. Entwicklungszeit        | 41,2        | 42,1                                                                                            |
| $S$ , 195 Sek. Entwicklungszeit                                      | 0,29        | 0,31                                                                                            |
| $E_{\text{sens}}$ (rel. Einheiten), 255 Sek. Entwicklungszeit        | 41,8        | 42,5                                                                                            |
| $S$ , 255 Sek. Entwicklungszeit                                      | 0,29        | 0,31                                                                                            |
| $E_{\text{AgX}}$ (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  $\mu\text{m}$ , Kern und Hülle AgBr, dazwischen eine Schicht aus AgBrI mit 40 Mol-% AgI.

|                                                                                            | Typreifung | Reifung in Anwesenheit<br>des/der Farbstoffe<br>und/oder der<br>Verbindung(en der<br>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<br>Reifung ( $\mu\text{mol/mol Ag}$ )                               | -          | -                                                                                                          |
| Verbindung einer der<br>Formeln (I) bis (III) vor der<br>Reifung                           | -          | -                                                                                                          |
| Menge der Verbindung aus<br>vorheriger Zeile vor der<br>Reifung ( $\mu\text{mol/mol Ag}$ ) | -          | -                                                                                                          |
| Farbstoff nach der Reifung                                                                 | 7,8,9      | 7,8,9                                                                                                      |

|                                                                            | Typreifung | Reifung in Anwesenheit<br>des/der Farbstoffe<br>und/oder der<br>Verbindung(en der<br>Formeln (I) bis (III) |
|----------------------------------------------------------------------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Farbstoffmenge nach der<br>Reifung ( $\mu\text{mol/mol Ag}$ )              | 220,100,20 | 220,100,20                                                                                                 |
| Verbindung einer der<br>Formeln (I) bis (III) nach<br>der Reifung          | -          | K 52                                                                                                       |
| Menge der Verbindung aus<br>vorheriger Zeile<br>( $\mu\text{mol/mol Ag}$ ) | -          | 1800                                                                                                       |
| optimale Reifzeit (min)                                                    | 150        | 110                                                                                                        |
| $E_{\text{sens}}$ (rel. Einheiten),<br>100 Sek. Entwicklungszeit           | 33,3       | 38,9                                                                                                       |
| S, 100 Sek. Entwicklungs-<br>zeit                                          | 0,23       | 0,25                                                                                                       |
| $E_{\text{sens}}$ (rel. Einheiten),<br>195 Sek. Entwicklungszeit           | 40,6       | 42,3                                                                                                       |
| S, 195 Sek. Entwicklungs-<br>zeit                                          | 0,25       | 0,26                                                                                                       |
| $E_{\text{sens}}$ (rel. Einheiten),<br>255 Sek. Entwicklungszeit           | 40,9       | 42,4                                                                                                       |
| S, 255 Sek. Entwicklungs-<br>zeit                                          | 0,26       | 0,27                                                                                                       |
| $E_{\text{AgX}}$ (rel. Einheiten),<br>195 Sek. Entwicklungszeit            | 35,1       | 35,5                                                                                                       |

**Beispiel 5**

Eingesetzt wurde eine tafelförmige Emulsion (88 Mol-% AgBr, 12 Mol-% AgI) mittlere Korngröße 1,2  $\mu\text{m}$ , Aspekt-

verhältnis 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<br>des/der Farbstoffe<br>und/oder der<br>Verbindung(en) der<br>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<br>Reifung ( $\mu\text{mol/mol Ag}$ )                               | -          | -                                                                                                           |
| Verbindung einer der<br>Formeln (I) bis (III) vor der<br>Reifung                           | -          | -                                                                                                           |
| Menge der Verbindung aus<br>vorheriger Zeile vor der<br>Reifung ( $\mu\text{mol/mol Ag}$ ) | -          | -                                                                                                           |

|                                                                         |             |                                                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                         | Typreifung  | Reifung in Anwesenheit<br>des/der Farbstoffe<br>und/oder der<br>Verbindung(en) der<br>Formeln (I) bis (III) |
| Farbstoff nach der Reifung                                              | 1,2,3       | 1,2,3                                                                                                       |
| Farbstoffmenge nach der<br>Reifung ( $\mu\text{mol/mol Ag}$ )           | 90, 180, 30 | 90, 180, 30                                                                                                 |
| Verbindung einer der<br>Formeln (I) bis (III) nach<br>der Reifung       | -           | K 31                                                                                                        |
| Menge der Verbindung aus<br>vorheriger Zeile ( $\mu\text{mol/mol Ag}$ ) | -           | 1550                                                                                                        |
| optimale Reifzeit (min)                                                 | 150         | 110                                                                                                         |
| $E_{\text{sens}}$ (rel. Einheiten),<br>100 Sek. Entwicklungszeit        | 33,2        | 38,7                                                                                                        |
| S, 100 Sek. Entwicklungs-<br>zeit                                       | 0,28        | 0,29                                                                                                        |
| $E_{\text{sens}}$ (rel. Einheiten),<br>195 Sek. Entwicklungszeit        | 41,5        | 43,0                                                                                                        |
| S, 195 Sek. Entwicklungs-<br>zeit                                       | 0,29        | 0,31                                                                                                        |
| $E_{\text{sens}}$ (rel. Einheiten),<br>255 Sek. Entwicklungszeit        | 41,9        | 43,2                                                                                                        |
| S, 255 Sek. Entwicklungs-<br>zeit                                       | 0,30        | 0,31                                                                                                        |

|                                                          |            |                                                                                                 |
|----------------------------------------------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                          | Typreifung | Reifung in Anwesenheit des/der Farbstoffe und/oder der Verbindung(en) der Formeln (I) bis (III) |
| $E_{AgX}$ (rel. Einheiten),<br>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  $\mu\text{m}$ , 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 ( $^{\circ}\text{C}$ )                                                    | 45         | 45                                                                                              |
| pH                                                                                   | 6,5        | 6,5                                                                                             |
| $U_{Ag}$ (mV)                                                                        | 85         | 85                                                                                              |
| Farbstoff vor der Reifung                                                            | -          | -                                                                                               |
| Farbstoffmenge vor der Reifung ( $\mu\text{mol/mol Ag}$ )                            | -          | -                                                                                               |
| Verbindung einer der Formeln (I) bis (III) vor der Reifung                           | -          | K7                                                                                              |
| Menge der Verbindung aus vorheriger Zeile vor der Reifung ( $\mu\text{mol/mol Ag}$ ) | -          | 450                                                                                             |
| Farbstoff nach der Reifung                                                           | 7, 8, 9    | 7, 8, 9                                                                                         |

|                                                                         | Typreifung   | Reifung in Anwesenheit<br>des/der Farbstoffe<br>und/oder der<br>Verbindung(en) der<br>Formeln (I) bis (III) |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Farbstoffmenge nach der<br>Reifung ( $\mu\text{mol/mol Ag}$ )           | 220, 100, 20 | 220, 100, 20                                                                                                |
| Verbindung einer der<br>Formeln (I) bis (III) nach<br>der Reifung       | -            | -                                                                                                           |
| Menge der Verbindung aus<br>vorheriger Zeile ( $\mu\text{mol/mol Ag}$ ) | -            | -                                                                                                           |
| optimale Reifzeit (min)                                                 | 150          | 110                                                                                                         |
| $E_{\text{Sens}}$ (rel. Einheiten),<br>100 Sek. Entwicklungszeit        | 33,5         | 39,4                                                                                                        |
| S, 100 Sek. Entwicklungs-<br>zeit                                       | 0,25         | 0,22                                                                                                        |
| $E_{\text{Sens}}$ (rel. Einheiten),<br>195 Sek. Entwicklungszeit        | 40,9         | 42,0                                                                                                        |
| S, 195 Sek. Entwicklungs-<br>zeit                                       | 0,27         | 0,24                                                                                                        |
| $E_{\text{Sens}}$ (rel. Einheiten),<br>255 Sek. Entwicklungszeit        | 41,1         | 42,4                                                                                                        |
| S, 255 Sek. Entwicklungs-<br>zeit                                       | 0,28         | 0,25                                                                                                        |
| $E_{\text{AgX}}$ (rel. Einheiten),<br>195 Sek. Entwicklungszeit         | 35,6         | 35,3                                                                                                        |

**Beispiel 7**

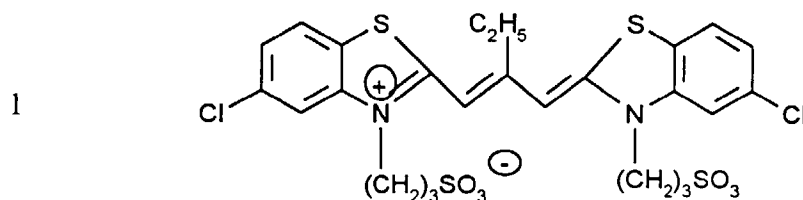
Eingesetzt wurde eine tafelförmige Emulsion (88 Mol-% AgBr, 12 Mol-% AgI), mittlere Korngröße 1,2  $\mu\text{m}$ , Aspektverhältnis 6:1; 73 % der Projektionsfläche nehmen hexagonale Plättchen mit einem Nachbarkantenverhältnis zwischen

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

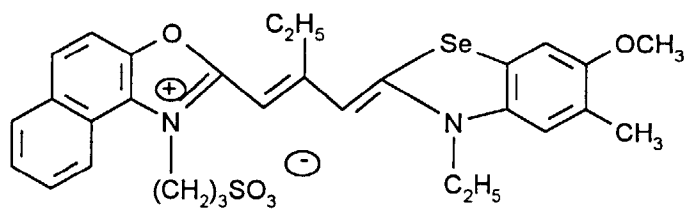
|                                                            | Typreifung  | Reifung in Anwesenheit<br>des/der Farbstoffe<br>und/oder der<br>Verbindung(en) der<br>Formeln (I) bis (III) |
|------------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 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                                                                                              |
| $E_{\text{Sens}}$ (rel. Einheiten), 100 Sek. Entwicklungszeit        | 33,1       | 38,8                                                                                            |
| S, Entwicklungszeit 100 Sek.                                         | 0,34       | 0,29                                                                                            |
| $E_{\text{Sens}}$ (rel. Einheiten), 195 Sek. Entwicklungszeit        | 41,4       | 43,0                                                                                            |
| S, Entwicklungszeit 195 Sek.                                         | 0,35       | 0,30                                                                                            |
| $E_{\text{Sens}}$ (rel. Einheiten), 255 Sek. Entwicklungszeit        | 42,0       | 43,3                                                                                            |
| S, Entwicklungszeit 255 Sek.                                         | 0,35       | 0,30                                                                                            |
| $E_{\text{AgX}}$ (rel. Einheiten), 195 Sek. Entwicklungszeit         | 36,0       | 36,1                                                                                            |

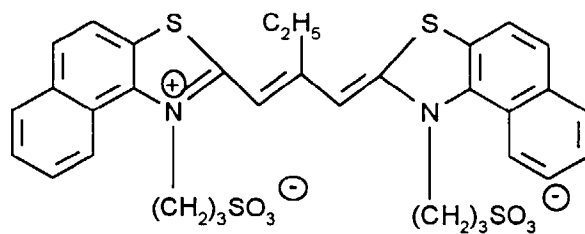
Formeln der spektralen Sensibilisatoren, die in den Beispielen eingesetzt wurden:



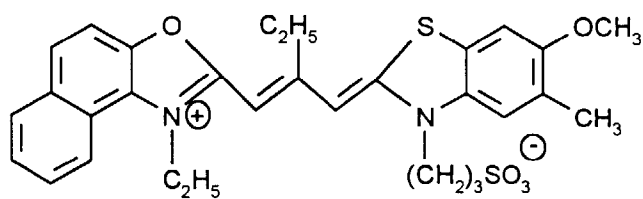
2



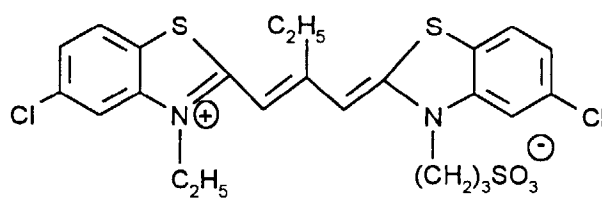
3



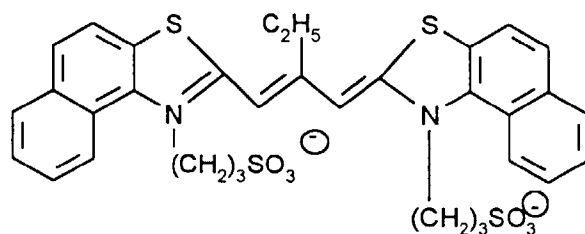
4



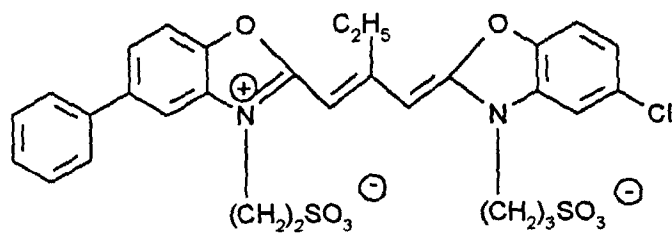
5



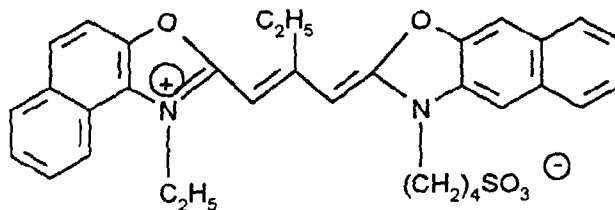
6



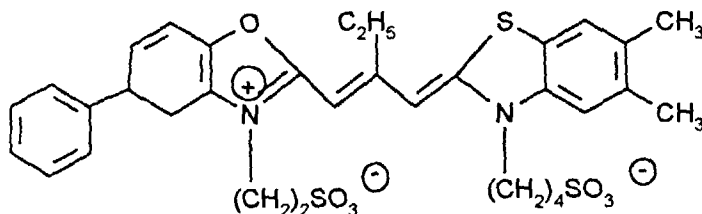
7



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 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO<sub>3</sub> mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden/g AgNO<sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> einer Mikrat-Ag(Br,J)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,07µm, 0,5 Mol-% Iodid |
| 1,0 g      | Gelatine                                                                                            |

| 3. Schicht | (niedrig-roteempfindliche Schicht)                                                                                         |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2,7 g      | AgNO <sub>3</sub> 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                                                                                                                        |

| 4. Schicht | (hoch-roteempfindliche Schicht)                                                                                                          |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2,2 g      | AgNO <sub>3</sub> der spektral rotsensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion gemäß Beispiel 1, die in Gegenwart der Verbindung K3 gereift wurde, |

# EP 0 703 493 B1

(fortgesetzt)

|            |                                 |
|------------|---------------------------------|
| 4. Schicht | (hoch-roteempfindliche Schicht) |
| 1,8 g      | Gelatine                        |
| 0,19 g     | farbloser Kuppler C2            |
| 0,17 g     | TKP                             |

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

|            |                                                                                                                            |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 6. Schicht | (niedrig-grünempfindliche Schicht)                                                                                         |
| 1,9 g      | AgNO <sub>3</sub> 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                                                                                                                        |

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

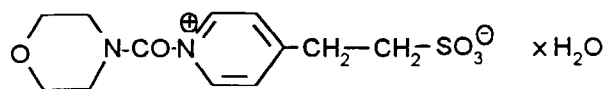
|            |                           |
|------------|---------------------------|
| 8. Schicht | (Gelbfilterschicht)       |
| 0,09 g     | gelbes kolloidales Silber |
| 0,25 g     | Gelatine                  |
| 0,08 g     | Scavenger SC1             |
| 0,40 g     | Formaldehydfänger FF-1    |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

|            |                                                                                                         |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 9. Schicht | (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                                                                                                     |

|             |                                                                                                                            |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 10. Schicht | (hoch-blauempfindliche Schicht)                                                                                            |
| 0,6 g       | AgNO <sub>3</sub> 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                                                                                                                        |

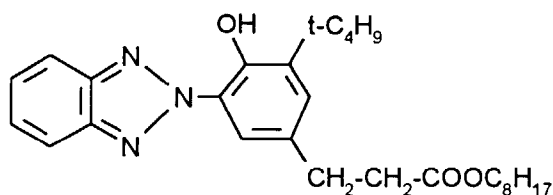
|             |                                                                                                       |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 11. Schicht | (Mikrat-Schicht)                                                                                      |
| 0,06 g      | AgNO <sub>3</sub> 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                                                                                      |
| 0,3 g       | TKP                                                                                                   |

|             |                               |
|-------------|-------------------------------|
| 12. Schicht | (Schutz- und Härtungsschicht) |
| 0,25 g      | Gelatine                      |
| 0,75 g      | Härtungsmittel der Formel     |

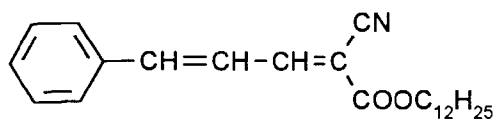


Sodaß der Gesamtschichtaufbau nach der Härtung einen Quelfaktor  $\leq 3,5$  hatte.  
Im Beispiel 1 verwendete Substanzen:

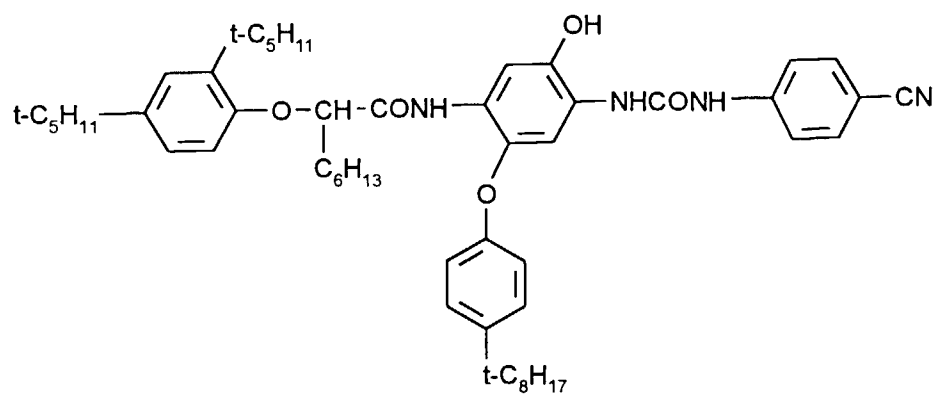
UV-1



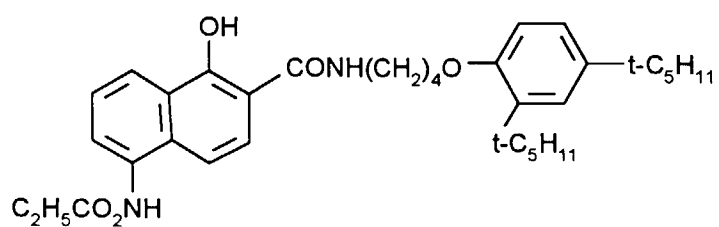
UV-2



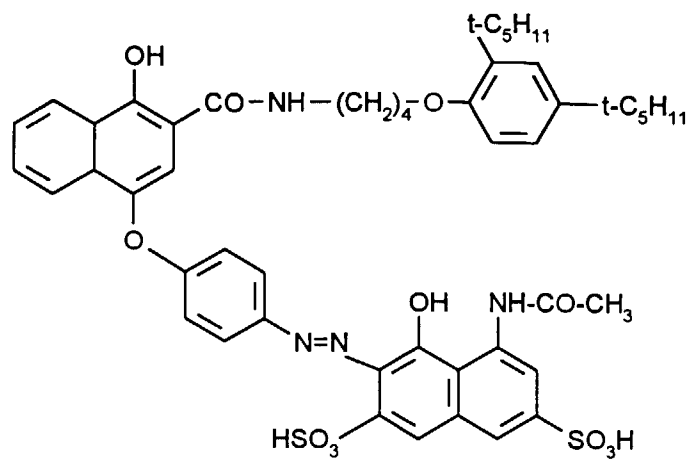
C 1



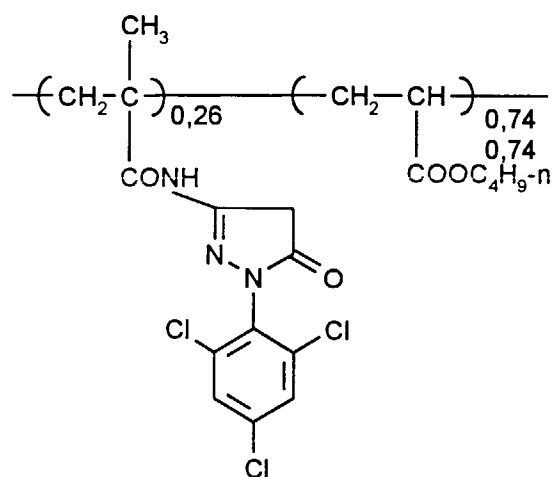
C 2



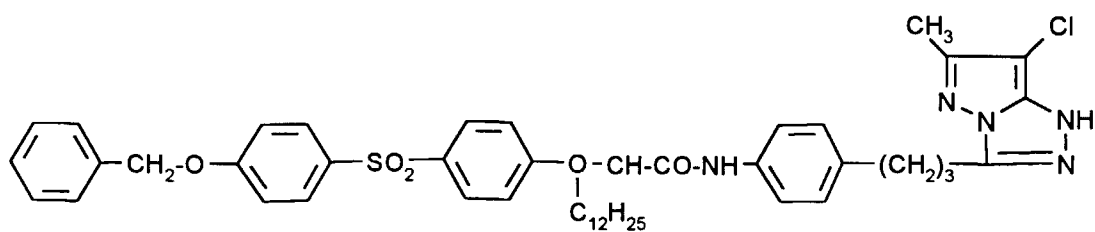
RC-1



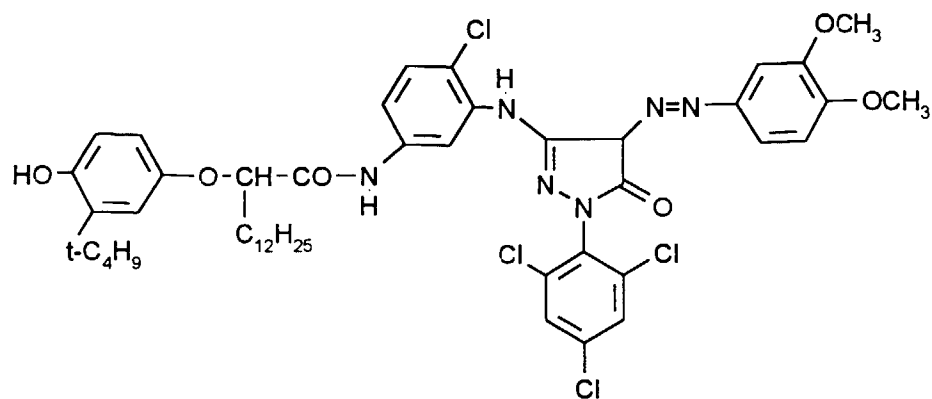
M-1



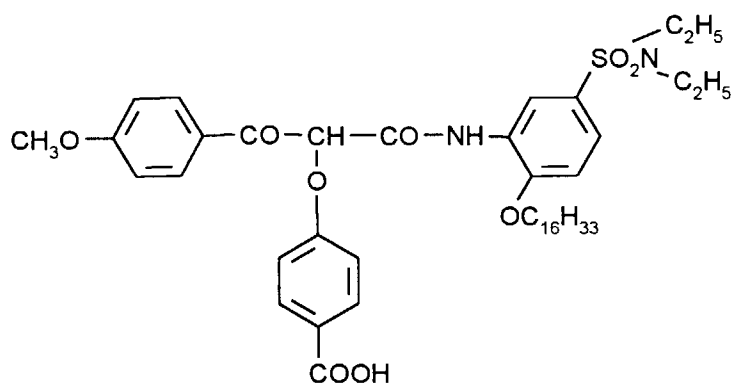
M-2



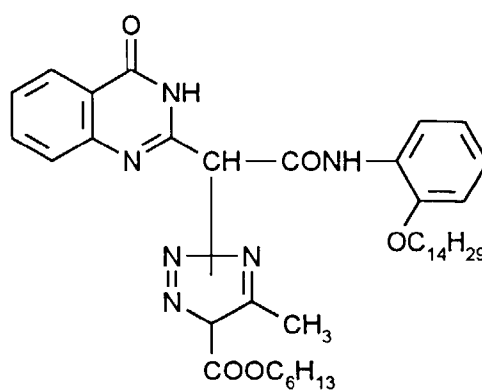
YM-1



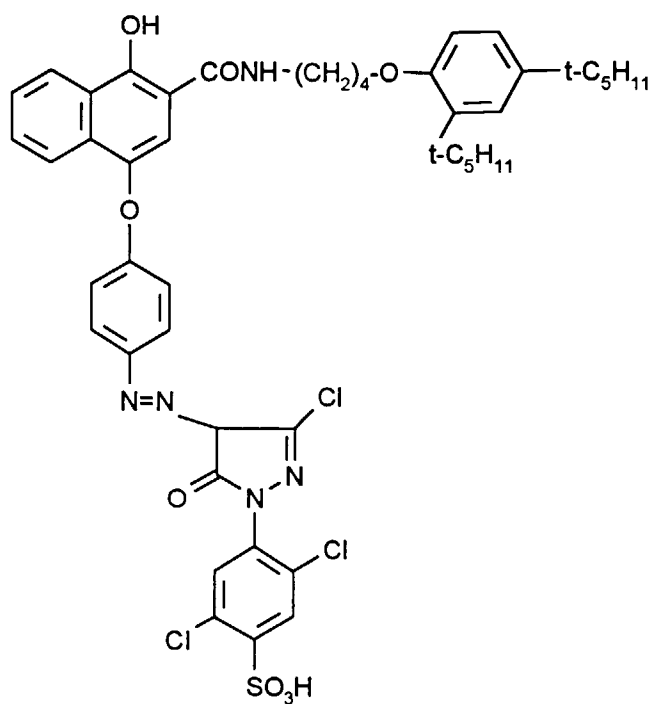
Y 1



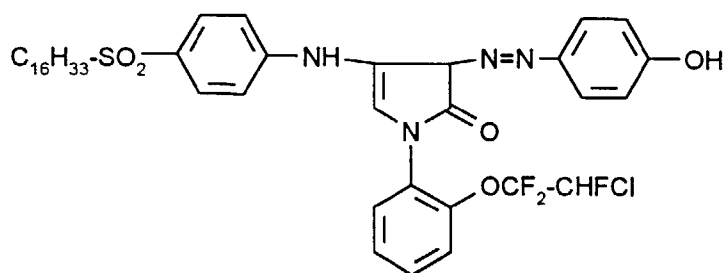
D-1



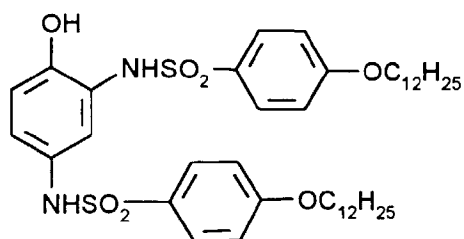
YC-1



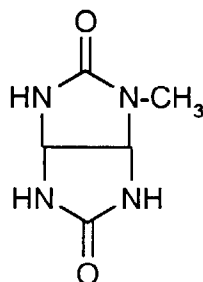
YM-2



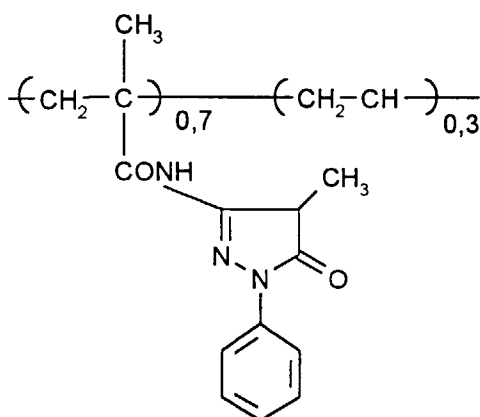
SC-1



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 Korn-

durchmesser 1,0 µm.

Die 7. Schicht enthielt 1,25 g AgNO<sub>3</sub> 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.

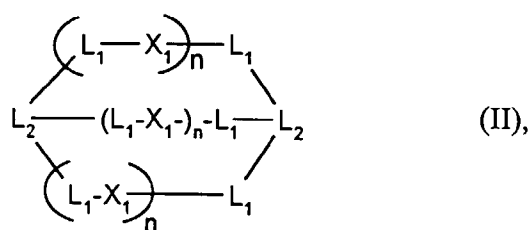
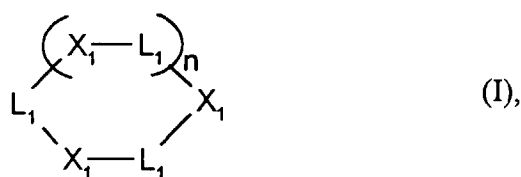
## **Patentansprüche**

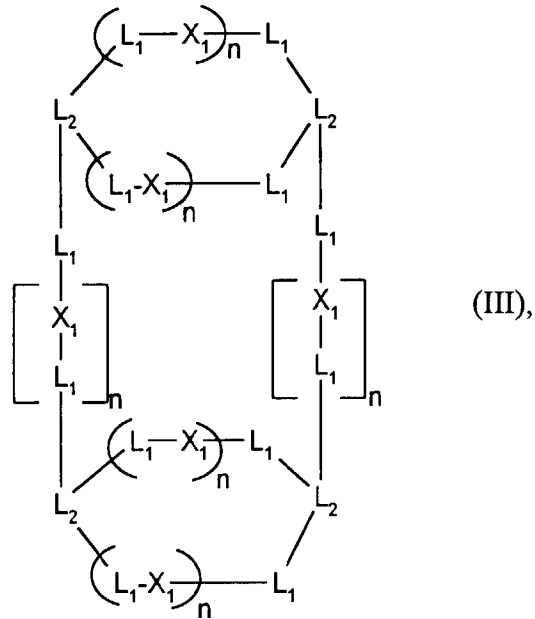
1. Negativ entwickelndes, farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, das auf einem transparenten Träger wenigstens 2 blauempfindliche, gelbkuppelnde, wenigstens 2 grünempfindliche, purpurkuppelnde, wenigstens 2 rot-empfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und eine Gelbfilterschicht 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

25  $X_1$  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,

30  $L_2$  unabhängig voneinander ein Brückenkopfatom und

$n$  eine Zahl 1 bis 10 bedeuten.

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

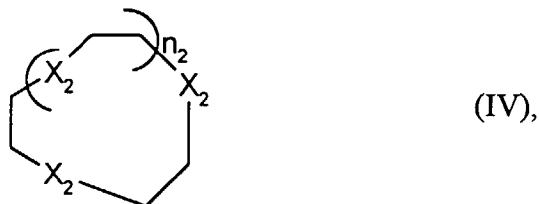
2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

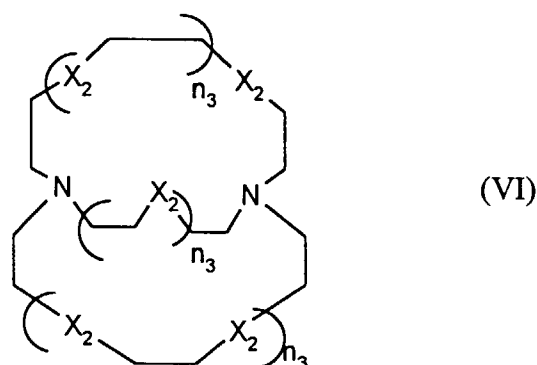
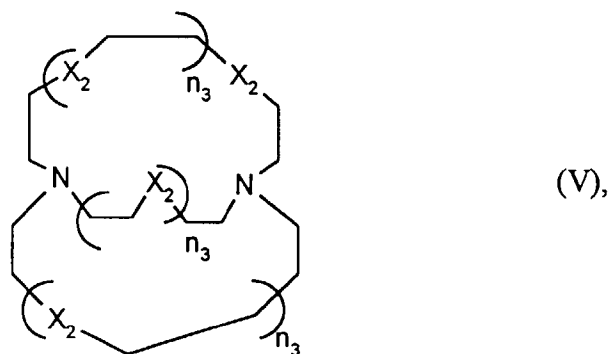
40  $X_1$  Sauerstoff

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

45  $L_2$  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:





30 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.

- 35
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.
- 40
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.
- 45
6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß plättchenförmige, hexagonale Silberhalogenidkristalle mit einem Aspektverhältnis von wenigstens 5 wenigstens 50 % der Projektionsfläche ausmachen.

# Claims

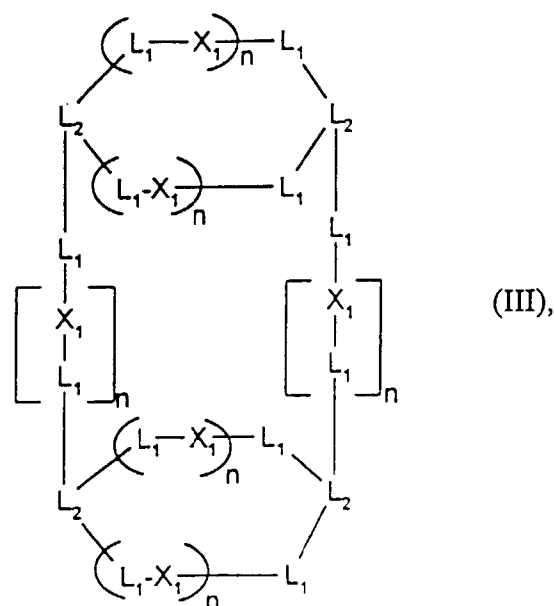
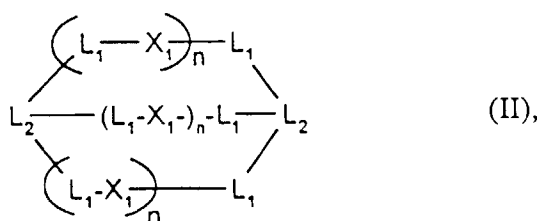
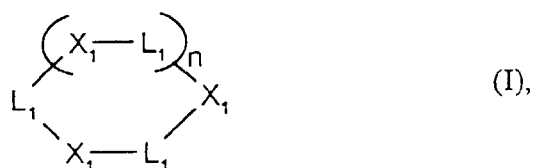
- 50
1. Negatively developing, colour photographic silver halide material containing on a transparent support at least two blue-sensitive, yellow-coupling silver halide emulsion layers, at least two green-sensitive, magenta-coupling silver halide emulsion layers, at least two red-sensitive, cyan-coupling silver halide emulsion layers and a yellow filter layer,

55 wherein the layers of identical spectral sensitivity exhibit different photographic sensitivities,

wherein the blue-sensitive layers are arranged further from the support than the yellow filter layer and the

green- and red-sensitive layers are arranged closer to the support than the yellow filter layer,

characterised in that at least one of the most highly sensitive green-sensitive layers and of the most highly sensitive red-sensitive layers contains an effective quantity of a compound of one of the formulae (I), (II) or (III)



in which

the  $\text{X}_1$ 's mutually independently mean an element of main groups 5 or 6 of the periodic system of elements,

the  $\text{L}_1$ 's mutually independently mean an unsubstituted or substituted hydrocarbon residue containing at least two C atoms in the main chain, wherein the main chain is the sequence of atoms between two adjacent atoms  $\text{X}_1$  or between an atom  $\text{X}_1$  and a bridgehead atom  $\text{L}_2$  adjacent thereto,

the  $\text{L}_2$ 's mutually independently mean a bridgehead atom and

n means an number from 1 to 10,

and the stated most highly sensitive layers contain silver bromide-iodide emulsions having an iodide content of 1 to 15 mol. %.

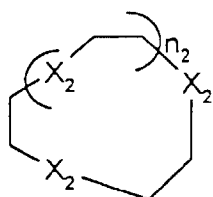
2. Colour photographic silver halide material according to claim 1, characterised in that

$X_1$  means oxygen

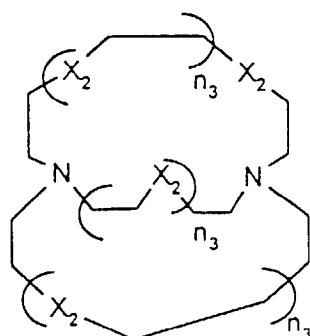
$L_1$  means a hydrocarbon residue having 2 to 4 carbon atoms in the main chain, which residue may be substituted

$L_2$  means nitrogen.

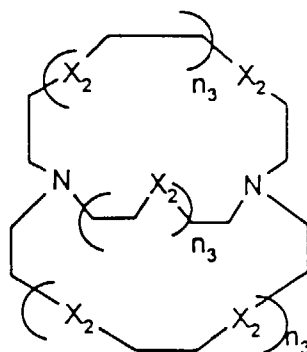
3. Colour photographic silver halide material according to claim 1, characterised in that the compounds of the formulae I, II and III are of the formulae IV, V and VI:



(IV),



(V),



(VI)

in which

the  $X_2$ 's mutually independently mean nitrogen or oxygen and

$n_2$  and  $n_3$  mutually independently mean a number from 1 to 10 and each vertex represents a  $-CH_2-$  or  $-CH-$  group, wherein two adjacent  $-CH-$  groups may be part of a fused benzene ring.

4. Colour photographic silver halide material according to claim 1, characterised in that the compounds of the formulae (I), (II) or (III) are added to the silver halide emulsion of the most highly sensitive green-sensitive or most highly sensitive red-sensitive layer before chemical ripening.
5. Colour photographic silver halide material according to claim 1, characterised in that at least one layer containing

one of the compounds of the formulae I, II or III contains lamellar silver halide crystals, the average ratio of diameter to thickness of which is at least 5:1.

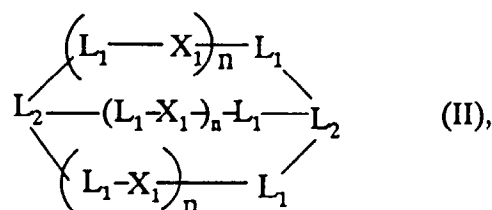
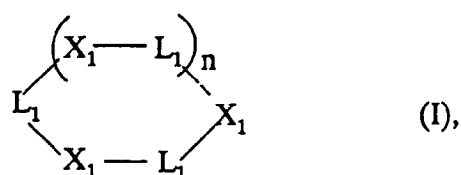
6. Colour photographic silver halide material according to claim 5, characterised in that lamellar, hexagonal silver halide crystals having an aspect ratio of at least 5 constitute at least 50% of the projected surface area.

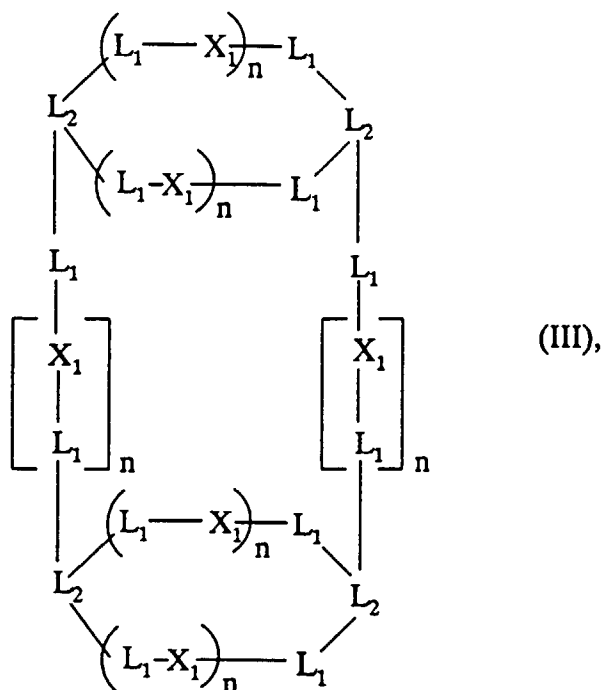
## Revendications

1. Matériau photographique couleur à l'halogénure d'argent à développement négatif qui contient sur un support transparent au moins deux couches d'émulsion d'halogénure d'argent sensibles au bleu, à couplage jaune, au moins deux couches d'émulsion d'halogénure d'argent sensibles au vert, à couplage pourpre, au moins deux couches d'émulsion d'halogénure d'argent sensibles au rouge, à couplage bleu-vert et une couche filtrante jaune,

les couches de même sensibilité spectrale présentant des sensibilités photographiques différentes, les couches sensibles au bleu étant disposées à plus grande distance du support que la couche filtrante jaune et les couches sensibles au vert et au rouge étant situées à plus faible distance du support que la couche filtrante jaune,

caractérisé en ce qu'au moins l'une des couches sensibles au vert à plus haute sensibilité et des couches sensibles au rouge à plus haute sensibilité contient en une quantité efficace un composé qui correspond à l'une des formules (I), (II) ou (III)





25 où

les symboles  $X_1$  représentent indépendamment les uns des autres un élément du cinquième ou sixième groupe principal du système périodique des éléments,

les symboles  $L_1$  représentent indépendamment les uns des autres un reste hydrocarboné non substitué ou substitué ayant au moins deux atomes de carbone dans la chaîne principale, la chaîne principale étant la succession d'atomes entre deux atomes  $X_1$  voisins ou entre un atome  $X_1$  et un atome de tête de pont  $L_2$  voisin du précédent,

les symboles  $L_2$  représentent indépendamment les uns des autres un atome de tête de pont et

$n$  représente un nombre de 1 à 10,

et les couches à plus haute sensibilité citées contiennent des émulsions de bromiodure d'argent dont la proportion d'iodure est de 1 à 15 mol %.

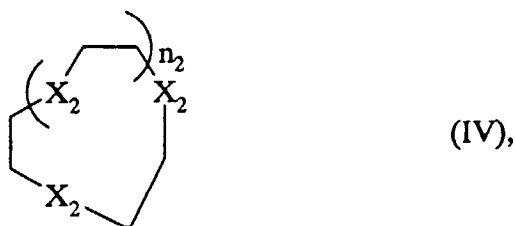
2. Matériau photographique couleur à l'halogénure d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce que

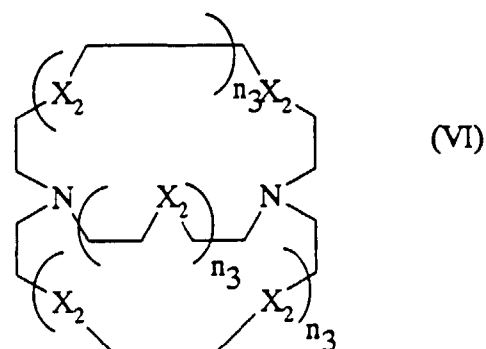
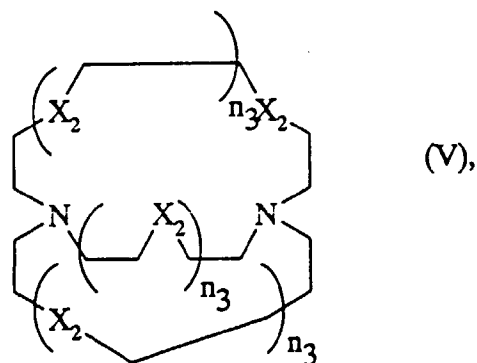
les symboles  $X_1$  représentent l'oxygène

les symboles  $L_1$  représentent un reste hydrocarboné ayant 2 à 4 atomes de carbone dans la chaîne principale, qui peut être substitué,

les symboles  $L_2$  représentent l'azote.

3. Matériau photographique couleur à l'halogénure d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce que les composés des formules I, II et III correspondent aux formules IV, V et VI :





où

les symboles  $X_2$   
les symboles  $n_2$  et  $n_3$

représentent indépendamment les uns des autres l'azote ou l'oxygène et  
représentent indépendamment les uns des autres un nombre de 1 à 10 et chaque  
angle représente un groupe  $-CH_2-$  ou  $-CH-$ , 2 groupes  $-CH-$  voisins pouvant faire  
partie d'un cycle benzénique condensé.

- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
4. Matériau photographique couleur à l'halogénure d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce que les composés des formules (I), (II) ou (III) sont ajoutés à l'émulsion d'halogénure d'argent de la couche sensible au vert à plus haute sensibilité ou de la couche sensible au rouge à plus haute sensibilité avant la maturation chimique.
  5. Matériau photographique couleur à l'halogénure d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins une couche qui contient l'un des composés des formules (I), (II) ou (III) contient des cristaux d'halogénure d'argent en forme de plaquettes dont le rapport moyen du diamètre à l'épaisseur est d'au moins 5:1.
  6. Matériau photographique couleur à l'halogénure d'argent selon la revendication 5, caractérisé en ce que les cristaux d'halogénure d'argent hexagonaux en forme de plaquettes ayant un indice de forme d'au moins 5 représentent au moins 50 % de la surface de projection.