

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 824 220 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.02.1998 Patentblatt 1998/08

(51) Int. Cl.⁶: **G03C 7/30**, G03C 7/392

(21) Anmeldenummer: **97113080.2**

(22) Anmeldetag: **30.07.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorität: **12.08.1996 DE 19632428**

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

(72) Erfinder:
• **Bergthaller, Peter, Dr.**
51467 Bergisch Gladbach (DE)
• **Strobach, Jürgen**
51515 Kürten (DE)

(54) **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial**

(57) Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer farbkupplerhaltigen Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit, die mindestens zwei benachbarte Silberhalogenidemulsionsteilschichten mit der betreffenden Spektralempfindlichkeit umfaßt, von denen eine empfindlicher und eine weniger empfindlich ist, enthält in reaktiver Zuordnung zu mindestens einer empfindlicheren, bezogen auf den Silberhalogenidgehalt vergleichsweise farbkupplerarmen Silberhalogenidemulsionsteilschicht eine Verbindung (oder eine Vorläuferverbindung davon), die befähigt ist, unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung mit dem Oxidationsprodukt des Farhentwicklers ein im wesentlichen nicht farbiges diffusionsfähiges Kupplungsprodukt zu bilden, das unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung in Gegenwart eines Oxidationsmittels mit einem Farbkuppler unter Übertragung des aus dem Farhentwickler stammenden Restes einen Farbstoff zu bilden vermag.

Bei der chromogenen Entwicklung werden Farbbilder mit verbesserter Körnigkeit erhalten.

EP 0 824 220 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens sechs paarweise in den additiven Grundfarben sensibilisierten farbbildenden Silberhalogenidschichten und mindestens drei den einzelnen Schichten nach dem Komplementärfarbigkeitsprinzip zugeordneten Farbkupplerln, das verbesserte Körnigkeit aufweist.

Es ist bekannt, daß die in einem farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial mit lichtempfindlichen Silberhalogenidschichten und dispergierten, vorzugsweise in einem Ölbildner eingelagerten Farbkupplern nach der Farbentwicklung meßbare Körnigkeit stark von den Reaktivitäten der Farbkuppler abhängt, die in den einzelnen Schichten am Aufbau des Farbbildes beteiligt sind. Die Reaktivität des Farbkupplers ist durch die Wahl des Ölbildners bzw. des Dispergiermittels, in bestimmten Grenzen zu beeinflussen, im allgemeinen aber leichter zu vermindern als zu erhöhen. Es ist bekannt, die die Körnigkeit dadurch in einem gewissen Maß verbessert werden kann.

Es ist des weiteren bekannt, daß durch die Aufteilung von Kuppler und Silberhalogenidemulsionen nach dem Doppelschichtprinzip erhebliche Verbesserungen der Farbkörnigkeit erreicht werden können. Dies hat zum Teil mit der daraus resultierenden flacheren Gradation, zum Großteil jedoch mit den frei einstellbaren Konzentrationsverhältnissen von Silberhalogenidemulsion und Kuppler zu tun. Die hochempfindlichen Schichten enthalten nach dem Doppelschichtprinzip vergleichsweise wenig Kuppler, so daß die Ausentwicklung der dort eingesetzten höherempfindlichen Silberhalogenidemulsionen gehemmt ist und nur der Aufbau kleiner Farbstoffhöfe um die einzelnen Körner ermöglicht wird. Dementsprechend enthalten die hochempfindlichen Schichten meist einen vergleichsweise überhöhten Anteil am eingesetzten Schichtsilber, damit die Zahl der gebildeten Farbstoffwolken ausreichend hoch ist, um den erforderlichen Beitrag der Gesamtfarbdichte zu liefern. Das überschüssige Farbentwickleroxidaionsprodukt wird bekanntlich durch die Deaminierungsreaktion der Chinondiiminstufe rasch zerstört. Es ist in erster Linie das höhere Redoxpotential der unmittelbaren Umgebung des entwickelten Silberhalogenidkorns, das durch die Ansammlung von Entwickleroxidaionsprodukten die Entwicklung hemmt. Die niedrigempfindlichen Schichten enthalten dagegen so hohe Kuppleranteile, daß sie den Großteil der entwickelnden Farbdichte beitragen.

Das unverbrauchte Silberhalogenid der hochempfindlichen Schichten stellt jedoch nicht nur unter wirtschaftlichen, sondern auch unter fotografischen Gesichtspunkten einen vermeidbaren Ballast dar. Es erhöht die Schichtdicke und die Lichtstreuung in der Schicht und es vermindert die Möglichkeiten, durch Einsparung von Schichtkolloid die Diffusionswege zwischen der Deckschicht und den untersten lichtempfindlichen Schichten zu verkürzen. Es ist daher wünschenswert Verfahren zu finden, durch die eine gute Körnigkeit auch bei relativ hohem Kuppler/Silberverhältnis erzielt werden kann.

In der fotografischen Technik sind verschiedene Methoden bekannt geworden, mit denen dieses Ziel annähernd erreicht werden kann. Alle haben ganz spezifische Nachteile.

Es ist zum Beispiel bekannt, daß die entwickelte Körnigkeit farbkupplerhaltiger Schichten durch Verwendung begrenzt diffusionsfähiger Kuppler oder solcher Kuppler, die einen begrenzt diffusionsfähigen Farbstoff bilden, verbessert wird. Der aus DE-A-31 35 938, EP-A-0 109 831 und DE-A-35 41 858 bekannte Vorschlag besteht darin, 2-Äquivalentkuppler einzusetzen, die einen Azomethinfarbstoff ergeben, der nach der Entwicklung zunächst noch begrenzt diffusionsfähig ist und erst nach Abschluß des Prozesses in der Schicht nicht mehr migrieren kann. Dieses Prinzip ist dem Fachmann unter dem Namen "smearing coupler" bekannt.

Der zweite Lösungsvorschlag beruht darauf, daß das Entwickleroxidaionsprodukt in einer relativ hydrophoben weichen Polymermatrix offenbar länger unzerstört überleben und darin sogar noch über weitere Strecken diffundieren kann. Es kann angenommen werden, daß die in der Polymermatrix vorliegenden Entwickleroxidaionsprodukte nicht kationisch, sondern elektrisch neutral sind. Der diesem Konzept anhaftende Hauptmangel liegt vor allem in der höheren Schichtbelastung, aber auch darin, daß der Farbstoff in der Polymermatrix migrieren kann.

Es wurde gefunden, daß eine Verbesserung der Körnigkeit dadurch erreicht werden kann, daß in reaktiver Zuordnung zu einer vergleichsweise farbkupplerarmen hochempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung eingelagert wird, die befähigt ist, unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung mit dem Oxidaionsprodukt des für die Entwicklung verwendeten Farbentwicklers (Entwickler-Oxidaions-Produkt, EOP) ein im wesentlichen nicht farbiges diffusionsfähiges Kupplungsprodukt zu bilden, das unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung in Gegenwart eines Oxidationsmittels mit einem Farbkuppler unter Übertragung des aus dem Farbentwickler stammenden Restes einen Farbstoff zu bilden vermag. Wegen ihrer Fähigkeit, das EOP nach Diffusion über eine gewisse Distanz auf einen Farbkuppler zu übertragen, könnte die Verbindung auch als EOP Transfer Agent oder EOPTA-Verbindung bezeichnet werden. Anstelle der genannten Verbindung kann auch eine geeignete Vorläuferverbindung verwendet werden, die unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung die EOPTA-Verbindung freizusetzen vermag.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit, der ein Cyankuppler zugeordnet ist, mindestens einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit, der ein Magentakuppler zugeordnet ist, mindestens einer blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit, der ein Gelbkuppler zugeordnet ist, und gegebenenfalls weiteren

nicht lichtempfindlichen Schichten, wobei mindestens eine der genannten Silberhalogenidemulsionsschichteneinheiten mindestens zwei benachbarte Silberhalogenidemulsionsteilschichten mit der betreffenden Spektralempfindlichkeit umfaßt, von denen eine empfindlicher und eine weniger empfindlich ist, dadurch gekennzeichnet, daß es in reaktiver Zuordnung zu mindestens einer empfindlicheren, bezogen auf den Silberhalogenidgehalt vergleichsweise farbkupplerarmen Silberhalogenidemulsionsteilschicht eine Verbindung (oder eine Vorläuferverbindung davon) enthält, die befähigt ist, unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung mit dem Oxidationsprodukt des Farbenswicklers ein im wesentlichen nicht farbiges diffusionsfähiges Kupplungsprodukt zu bilden, das unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung in Gegenwart eines Oxidationsmittels mit einem Farbkuppler unter Übertragung des aus dem Farbenswickler stammenden Restes einen Farbstoff zu bilden vermag.

Eine vergleichsweise farbkupplerarme Silberhalogenidemulsionsteilschicht ist eine Schicht, die bezogen auf die Menge des darin enthaltenen Silberhalogenids nicht mehr als 1/5 der äquivalenten Menge an Farbkuppler enthält.

Die erfindungsgemäßen EOPTA-Verbindungen weisen nicht mehr als 18 C-Atome auf und entsprechen der Formel I



worin bedeuten

COUP den Rest einer Verbindung (der Formel COUP-H), die unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung zur Kupplung mit dem Oxidationsprodukt des Farbenswicklers befähigt ist;

NLG (*non leaving group*): einen an die kuppelnde Position von COUP gebundenen unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung nicht abspaltbaren Rest.

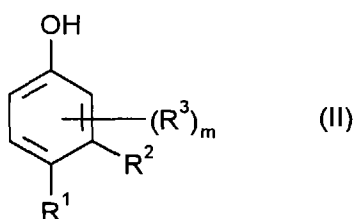
Kennzeichen der Erfindung ist die Verwendung einer EOPTA-Verbindung der Formel I in reaktiver Zuordnung zu einer empfindlicheren vergleichsweise farbkupplerarmen Silberhalogenidemulsionsteilschicht. Falls es sich bei den farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien um solche mit dreischichtigen Silberhalogenidemulsionsteilschichteneinheiten handelt, bestehend aus hoch-, mittel- und wenigempfindlichen Teilschichten, befindet sich die erfindungsgemäße EOPTA-Verbindung vorzugsweise in reaktiver Zuordnung zu einer hochempfindlichen oder einer mittelempfindlichen Silberhalogenidemulsionsteilschicht. Unter reaktiver Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß die EOPTA-Verbindung sich in einer solchen Anordnung zu der betreffenden Silberhalogenidemulsionsteilschicht befindet, daß sie wenigstens mit einem Teil des darin entstehenden EOP zu reagieren vermag. Zu diesem Zweck befindet sich die EOPTA-Verbindung entweder in der empfindlicheren Silberhalogenidemulsionsteilschicht selbst oder in einer hierzu unmittelbar benachbarten farbkupplerarmen oder farbkupplerfreien Schicht.

Aufgrund der Diffusionsfähigkeit des mit dem EOP gebildeten Kupplungsproduktes vermag die EOPTA-Verbindung die Bildinformation aus der empfindlicheren vergleichsweise farbkupplerarmen Silberhalogenidemulsionsteilschicht auf eine benachbarte farbkupplerhaltige Schicht, z.B. auf eine weniger empfindliche farbkupplerhaltige Silberhalogenidemulsionsteilschicht der gleichen Silberhalogenidemulsionsteilschichteneinheit, zu übertragen und damit durch Übertragung des Farbenswicklerrestes auf den darin enthaltenen Farbkuppler zur Gesamtfarbdichte beizutragen.

Die erfindungsgemäßen Zusätze können wasserlöslich, begrenzt wasserlöslich oder wasserunlöslich sein. Sie können als solche in dem farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial enthalten sein oder aber auch in Form einer alkalisch spaltbaren Vorläuferverbindung vorliegen. Sie können nach der Verarbeitung aus dem verarbeiteten Aufzeichnungsmaterial ausgeschwemmt sein oder in noch unvermindertem Anteil in den Emulgattröpfchen oder in der Bindemittelphase vorliegen. Die erfindungsgemäßen Zusätze zeichnen sich ferner dadurch aus, daß ihre Kupplungsprodukte mit EOP im wesentlichen farblos sind.

Geeignete EOPTA-Verbindungen der Formel I entsprechen einer der Formeln II bis VIII:

a) Verbindungen der Formel II



worin bedeuten

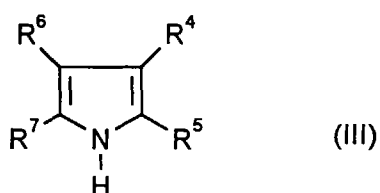
R^1 Alkyl, Acylamino, oder zusammen mit R^2 den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

R^2 H, -OH, Alkyl, Acylamino oder zusammen mit R^1 oder zusammen mit einem benachbarten R^3 den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

R^3 H, Alkyl, Acylamino oder, falls benachbart zu R^1 , -OH oder, falls benachbart zu R^2 , zusammen mit diesem den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

m 0 (Null) oder eine ganze Zahl von 1 bis 3, wobei mehrere Reste R^3 gleich oder verschieden sind,

b) Verbindungen der Formel III



worin bedeuten

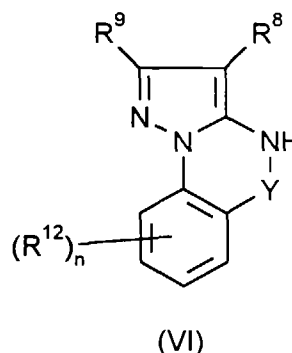
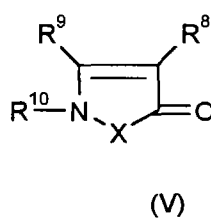
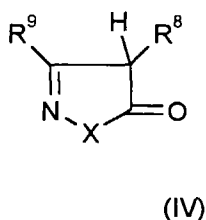
R^4 Alkyl, Alkoxy, Acylamino oder zusammen mit R^5 den erforderlichen aliphatischen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen carbocyclischen Ringes;

R^5 Alkyl, Alkoxy, Acyl oder zusammen mit R^4 den erforderlichen aliphatischen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen carbocyclischen Ringes;

R^6 Acyl oder zusammen mit R^7 den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

R^7 Alkyl oder zusammen mit R^6 den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes,

c) Verbindungen einer der Formeln IV, V und VI



worin bedeuten

R^8 Alkyl oder Acylamino oder zusammen mit R^9 den erforderlichen aliphatischen Rest zur Vervollständigung

eines ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen carbocyclischen Ringes (oder nur in Formel V: H);

R^9 Alkyl, Acylamino oder zusammen mit R^8 den erforderlichen aliphatischen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen carbocyclischen Ringes oder zusammen mit R^{10} den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Chinazolinon- oder 1,1-Dioxo-1,2,4-benzothiadiazin-Ringsystems;

R^{10} Alkyl oder zusammen mit R^9 den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Chinazolinon- oder 1,1-Dioxo-1,2,4-benzothiadiazin-Ringsystems;

X -O- oder -NR¹¹-;

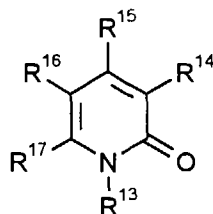
R^{11} H, Alkyl, Aryl oder Sulfolanyl;

Y -CO-, -SO₂- oder eine Einfachbindung;

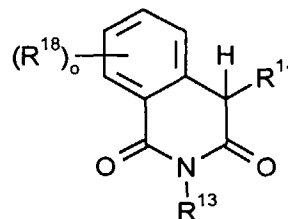
R^{12} einen Substituenten;

n 0 (Null) oder eine ganze Zahl von 1 bis 4, wobei mehrere Reste R^{12} gleich oder verschieden sind,

d) Verbindungen einer der Formeln VII und VIII



(VII)



(VIII)

worin bedeuten

R^{13} Alkyl oder Aryl;

R^{14} -CN, Alkyl oder Acylamino;

R^{15} und R^{17} -OH oder Alkyl;

R^{16} Alkyl;

R^{18} einen Substituenten;

o 0 (Null) oder eine ganze Zahl von 1 bis 4, wobei mehrere Reste R^{18} gleich oder verschieden sind.

Die Gesamtheit der Substituenten R^1 bis R^{18} der erfindungsgemäßen Verbindungen enthält in Abhängigkeit von der jeweiligen Grundstruktur (Formeln II bis VIII) nicht mehr als 15 C-Atome, vorzugsweise nicht mehr als 12 C-Atome und noch mehr bevorzugt 2 - 10 C-Atome. Die Anwesenheit hydrophiler oder löslich machender Gruppen kann für die Erreichung der erforderlichen Diffusionsfähigkeit nützlich sein. Beispiele solcher Gruppen sind phenolische Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen und N-Phenyl-sulfamoylgruppen, die am N-Atom noch ein nicht substituiertes H-Atom tragen.

Eine durch einen der Reste R^1 bis R^{18} dargestellte Alkylgruppe enthält vorzugsweise nicht mehr als 4 C-Atome. Bevorzugte Beispiele sind Methyl, Ethyl und t-Butyl. Die Alkylgruppen, insbesondere eine Methylgruppe, können auch

substituiert sein, z.B. mit Carboxyl, Sulfo, Phenylsulfonyl, Hydroximino oder Phenyl (Benzyl).

Eine Alkoxygruppe (R^4 , R^5) ist vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy.

Eine Acylgruppe (R^5 , R^6) oder der Acylrest einer Acylaminogruppe (R^1 bis R^4 , R^8 , R^9 , R^{14}) leitet sich ab von einer aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäure, einer Carbaminsäure oder einem Kohlensäurehalbester.

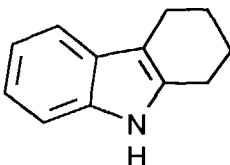
Beispiele sind Acetyl, Succinoyl, $-\text{CO}-\text{CF}_3$, Methoxycarbonyl, N-Methylcarbamoyl, Benzoyl und Phenylsulfonyl.

Eine Arylgruppe ist insbesondere Phenyl, gegebenenfalls substituiert, z.B. mit $-\text{OH}$, Alkyl, Carboxyl und/oder Sulfo.

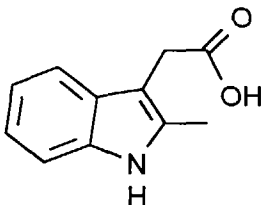
Beispiele von Substituenten, die durch R^{12} oder R^{18} dargestellt werden, sind Halogen, Alkyl, Sulfo und Sulfonamid.

Geeignete Beispiele erfindungsgemäßer EOPTA-Verbindungen sind im folgenden angegeben.

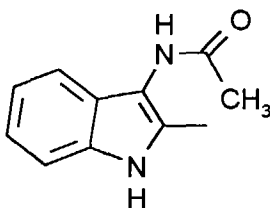
Verbindung 1



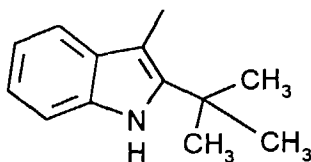
Verbindung 2



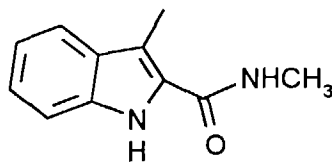
Verbindung 3



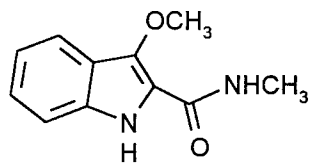
Verbindung 4



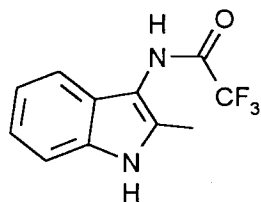
Verbindung 5



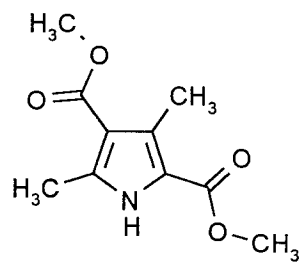
Verbindung 6



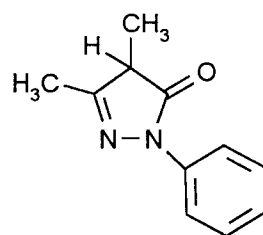
Verbindung 7



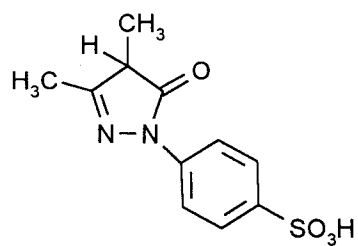
Verbindung 8



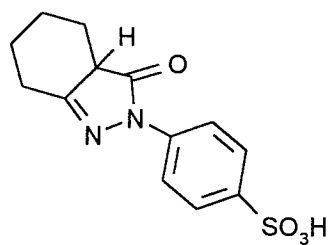
Verbindung 9



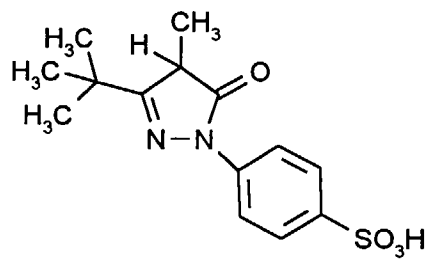
Verbindung 10



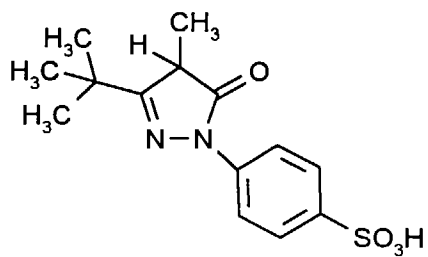
Verbindung 11



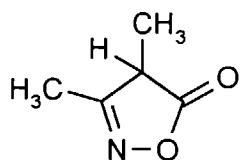
Verbindung 12



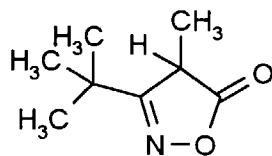
Verbindung 13



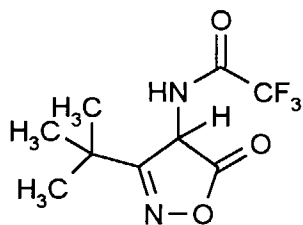
Verbindung 14



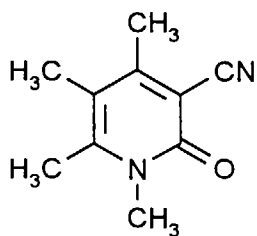
Verbindung 15



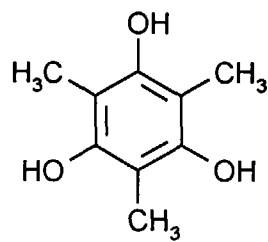
Verbindung 16



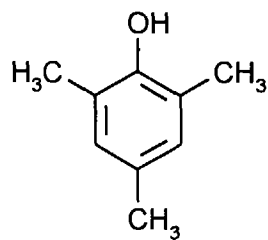
Verbindung 17



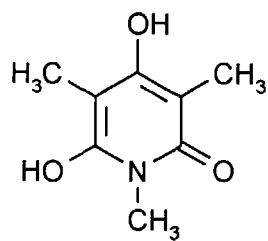
Verbindung 18



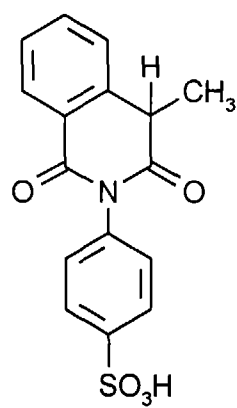
Verbindung 19



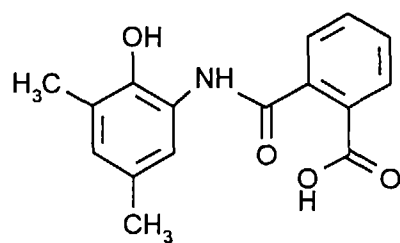
Verbindung 20



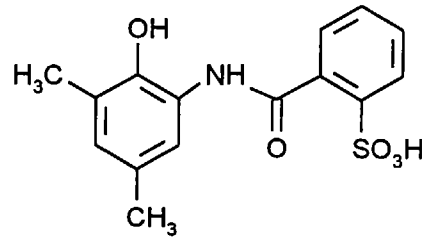
Verbindung 21



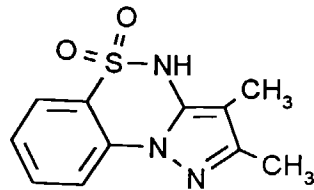
Verbindung 22



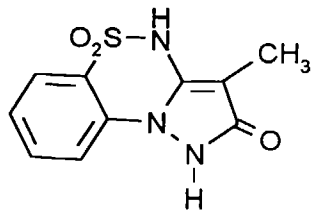
Verbindung 23



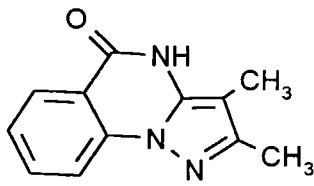
Verbindung 24



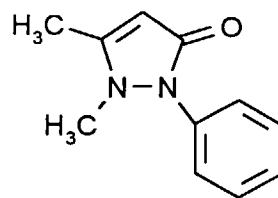
Verbindung 25



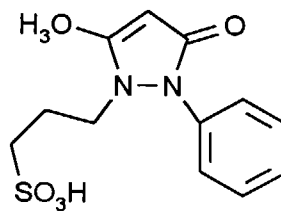
Verbindung 26



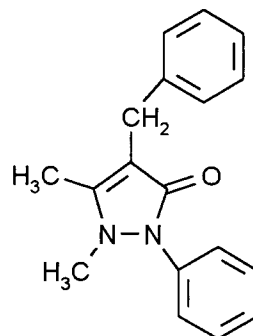
Verbindung 27



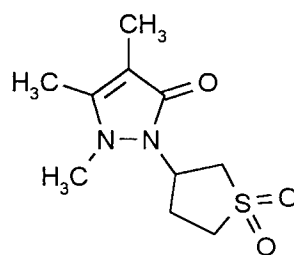
Verbindung 28



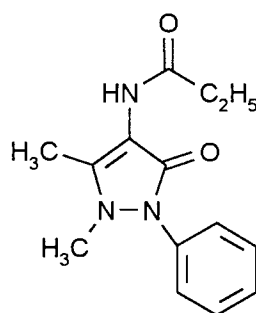
Verbindung 29



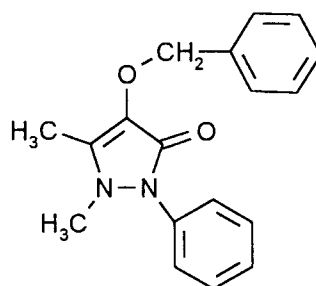
Verbindung 30



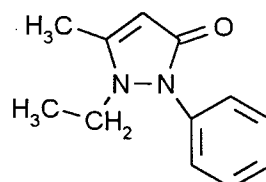
Verbindung 31



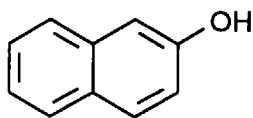
Verbindung 32



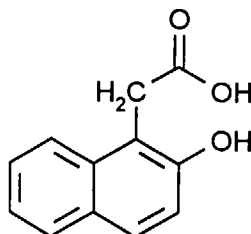
Verbindung 33



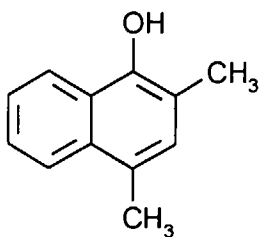
Verbindung 34



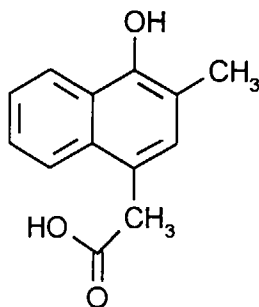
Verbindung 35



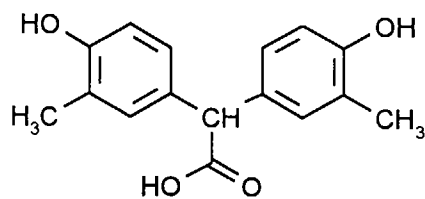
Verbindung 36



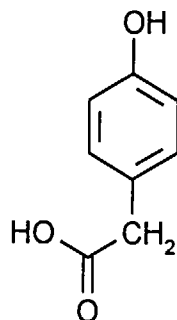
Verbindung 37



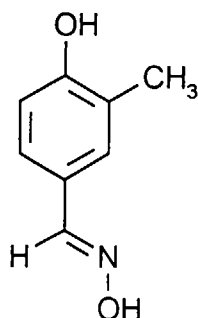
Verbindung 38



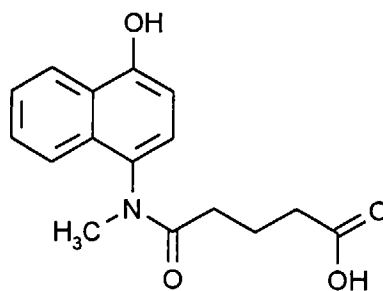
Verbindung 39



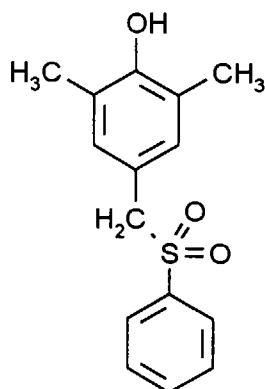
Verbindung 40



Verbindung 41



Verbindung 42



Die erfindungsgemäßen Zusätze werden den Gießlösungen für die jeweilige Schicht in der üblichen Weise zugesetzt, z. B. wenn es sich um begrenzt wasserlösliche oder wasserunlösliche Verbindungen handelt, in emulgierter Form.

Das Molverhältnis zwischen der EOPTA-Verbindung und der in der Schicht auftretenden Konzentration an Farbwirkler liegt sinnvollerweise zwischen den Werten 1:5 und 5:1; ein angenähert äquimolares Verhältnis ist bevorzugt. Bezogen auf die Menge des Farbkupplers, dessen Farbdichte erhöht werden soll, beträgt der Anteil der EOPTA-Verbindung vorzugsweise zwischen 20 mol-% und 200 mol-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die empfindlichere Silberhalogenidemulsions-

teilschicht, der die erfindungsgemäße EOPTA-Verbindung zugeordnet ist, höchstens 20 % des Äquivalents an Farbkuppler, bezogen auf die Menge an entwickelbarem Silberhalogenid in der empfindlicheren Silberhalogenidemulsionsteilschicht, während mindestens 80 % des Äquivalents an Farbkuppler in mindestens einer benachbarten Schicht enthalten sind. Bei einer solchen benachbarten Schicht kann es sich um eine nicht lichtempfindliche Schicht oder um eine weniger empfindliche Silberhalogenidemulsionsteilschicht handeln.

Beispiele für erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien sind insbesondere farbfotografische Farbnegativfilme und Farbumkehrfilme.

Die fotografischen Materialien bestehen aus einem Träger, auf den die lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten aufgebracht sind. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 dargestellt.

Farbfotografische Filme wie Colornegativfilme und Colorumkehrfilme weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger 2 oder 3 rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten, 2 oder 3 grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und 2 oder 3 blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten auf. Die Schichten gleicher spektraler Empfindlichkeit unterscheiden sich in ihrer fotografischen Empfindlichkeit, wobei die weniger empfindlichen Teilschichten in der Regel näher zum Träger angeordnet sind als die höher empfindlichen Teilschichten.

Zwischen den grünempfindlichen und blauempfindlichen Schichten ist üblicherweise eine Gelbfilterschicht angebracht, die blaues Licht daran hindert, in die darunter liegenden Schichten zu gelangen.

Die Möglichkeiten der unterschiedlichen Schichtanordnungen und ihre Auswirkungen auf die fotografischen Eigenschaften werden in J. Inf. Rec. Mats., 1994, Vol. 22, Seiten 183 - 193 beschrieben.

Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können alle hochempfindlichen Schichten zu einem Schichtpaket und alle niedrigempfindlichen Schichten zu einem anderen Schichtpaket in einem fotografischen Film zusammengefaßt sein, um die Empfindlichkeit zu steigern (DE 25 30 645).

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

Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286.

Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89.

Fotografische Materialien mit Kameraempfindlichkeit enthalten üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, die gegebenenfalls auch geringe Anteile Silberchlorid enthalten können.

Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288 und in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farentwickleroxida-
tionsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 630 bis 700 nm.

In farbfotografischen Filmen werden zur Verbesserung von Empfindlichkeit, Körnigkeit, Schärfe und Farbtrennung häufig Verbindungen eingesetzt, die bei der Reaktion mit dem Entwickleroxida-
tionsprodukt Verbindungen freisetzen, die fotografisch wirksam sind, z.B. DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor abspalten.

Angaben zu solchen Verbindungen, insbesondere Kupplern, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 5 (1995), S. 290 und in Research Disclosure 37038, Teil XIV (1995), S. 86.

Die meist hydrophoben Farbkuppler, aber auch andere hydrophobe Bestandteile der Schichten, werden üblicherweise in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wäßrigen Bindemittellösung (üblicherweise Gelatinelösung) emulgiert und liegen nach dem Trocknen der Schichten als feine Tröpfchen (0,05 bis 0,8 µm Durchmesser) in den Schichten vor.

Geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel, Methoden zur Einbringung in die Schichten eines fotografischen Materials und weitere Methoden, chemische Verbindungen in fotografische Schichten einzubringen, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

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

Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84.

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

anderes enthalten.

Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff.

Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d.h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294 und in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86.

Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294 sowie in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff. zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

Beispiele

Beispiel 1

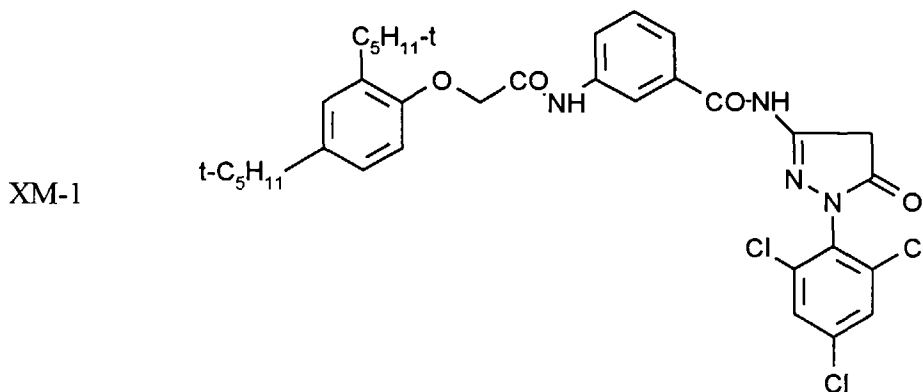
An den in Beispiel 1 beschriebenen Schichtaufbauten wird die Wirkungsweise der erfindungsgemäßen EOPTA-Verbindungen gezeigt.

Material 1 (Vergleich)

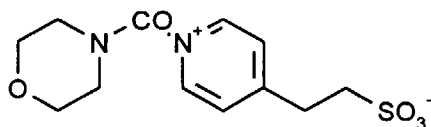
Ein dreischichtiger Prüfaufbau (Magentaguß) eines farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials für die Colornegativentwicklung wurde hergestellt, indem auf einen mit einer Haftschrift versehenen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat mit einer Dicke von 120 µm die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengen sind in g/m² angegeben. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Schicht 1:	grünsensibilisierte Silberbromidemulsion	1,1
	Gelatine	2,1
	Magentakuppler XM-1	0,85
	Trikresylphosphat (TKP)	0,85
Schicht 2:	Gelatine	0,5
Schicht 3:	Gelatine	0,5
	Soforthärter XH-1	0,035

Im Material 1 verwendete Verbindungen:



XH-1



Material 2 (Vergleich)

Ein vierschichtiger Prüfaufbau (Magentaguß) mit folgenden Schichten wurde hergestellt:

Schicht 1:	Gelatine	1,7
	Magentakuppler XM-1	0,85
	Trikresylphosphat (TKP)	0,85
Schicht 2:	mittelempfindliche grünsensibilisierte Silberbromidemulsion	1,1
	Gelatine	0,85
Schicht 3:	Gelatine	0,5
Schicht 4:	Gelatine	0,5
	Soforthärter XH-1	0,045

Material 3.1 (Vergleich)

Ein fünfschichtiger Prüfaufbau (Magentaguß) mit folgenden Schichten wurde hergestellt:

Schicht 1:	Gelatine	1,7
	Magentakuppler XM-1	0,85
	Trikresylphosphat (TKP)	0,85
Schicht 2:	Gelatine	1,0
	mittelempfindliche grünsensibilisierte Silberbromidemulsion	1,1
Schicht 3:	Gelatine	0,85
	Gelatine	0,5
Schicht 4:	Gelatine	0,5
Schicht 5:	Gelatine	0,5
	Soforthärter XH-1	0,045

Materialien 3.2 bis 3.26

Ähnlich wie Material 3.1 wurden fünfschichtige Prüfaufbauten (Magentaguß) mit folgenden Schichten hergestellt, wobei in Schicht 2 eine erfindungsgemäße EOPTA-Verbindung verwendet wurde, wie aus Tabelle 1 ersichtlich:

5	Schicht 1:	Gelatine	1,65
		Magentakuppler XM-1	0,83
		Trikresylphosphat (TKP)	0,83
10	Schicht 2:	Gelatine	1,0
		erfindungsgemäßer Zusatz (EOPTA-Verbindung)	(1 mmol)
		Dibutylphthalat (DBP)	0,4
15	Schicht 3:	mittelempfindliche grünsensibilisierte Silberbromidemulsion	1,1
		Gelatine	0,85
20	Schicht 4:	Gelatine	0,5
	Daten 5:	Gelatine	0,5
		Soforthärter XH-1	0,040

Die Materialien 1, 2 und 3.1 bis 3.26 wurden hinter einem Grauverlaufskeil belichtet und dem Colornegativprozeß Flexicolor C41 (The British Journal of Photography, 1974, 597) unterworfen.

Die Auswertung erfolgt in den Maximaldichten, die verglichen und nach ihrer Körnigkeit bewertet wurden (Tabelle 1).

Tabelle 1

Material	Verbindung	Dichte hinter Grünfilter	Körnigkeit σ_D -Wert)	
1	-	2,80	7,9	Vergleich
2	-	0,87	2,5	Vergleich
3.1	-	0,21	nicht meßbar	Vergleich
3.2	1	0,43	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.3	2	0,46	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.4	5	0,35	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.5	7	0,38	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.6	10	0,46	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.7	11	0,44	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.8	12	0,42	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.9	16	0,39	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.10	17	0,40	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.11	18	0,40	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.12	19	0,36	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.13	21	0,45	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.14	22	0,42	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.15	24	0,33	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.16	27	0,33	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.17	28	0,30	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.18	30	0,33	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.19	33	0,30	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.20	34	0,34	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.21	35	0,39	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.22	37	0,40	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.23	38	0,44	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.24	39	0,39	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.25	40	0,35	nicht meßbar	erfindungsgemäß
3.26	42	0,40	nicht meßbar	erfindungsgemäß

In allen Beispielen ist die Härtung so eingestellt, daß ein Quellfaktor von 3 resultiert. Die Schichtdicke der Zwischenschicht im gequollenen Zustand beträgt dann ca. 3,2 μm . Die in Material 3.1 resultierende Dichte kommt ausschließlich durch Transfer von Entwicklungsoxidationsprodukt über die Zwischenschicht zustande. Sie liefert ein kornloses Bild.

Es stellt sich heraus, daß der Dichtebetrag, welcher in den Materialien 3.2 bis 3.26 aufgrund der Vergrößerung der Reichweite des Entwicklersoxidationsproduktes zustandekommt, wie erwartet ein kornloses Bild liefert, dessen Beitrag zur gesamten Farbdichte durch die erfindungsgemäßen Verbindungen erhöht ist und damit - über die Einsparung des Silberauftrages in einer benachbarten niedrigempfindlichen Schicht - zur Verringerung der Gesamtkörnigkeit beitragen kann.

Beispiel 2

Ein vierschichtiger Magentafluß eines farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials für die Colornegativentwicklung

wurde hergestellt (Material 2.1. - Vergleich), indem auf einen mit einer Haftschrift versehenen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat mit einer Dicke von 120 µm die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengen sind in g/m² angegeben. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben. Die Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g AgNO₃ mit 0,1 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert. Die Silberhalogenidemulsionen sind durch die Halogenidzusammensetzung und hinsichtlich der Korngröße durch den volumengewichteten mittleren Teilchendurchmesser d_v charakterisiert, der nach der Formel

$$d_v = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$$

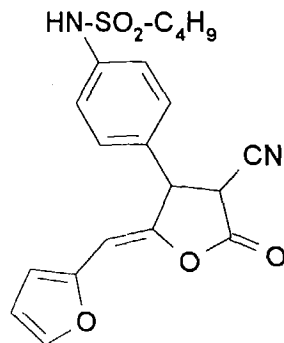
berechnet wird, wobei n_i die Teilchenzahl im Intervall i und d_i den Durchmesser der volumengleichen Kugeln für die Teilchen im Intervall i bedeutet. d_v wird nachfolgend in µm angegeben.

Material 2.1 (Vergleich)

Schicht 1:	(niedrigempfindliche grünsensibilisierte Schicht)	
	grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (9 mol-% Iodid; $d_v = 0,42$)	0,72
	Gelatine	1,20
	Magentakuppler XM-1	0,50
	TKP	0,50
Schicht 2:	(mittelempfindliche grünsensibilisierte Schicht)	
	grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (5,0 mol-% Iodid; $d_v = 0,60$)	1,20
	Gelatine	1,00
	Magentakuppler XM-1	0,25
	TKP	0,22
Schicht 3:	(hochempfindliche grünsensibilisierte Schicht)	
	grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion mit tafelförmigen Kristallen (6,0 mol-% Iodid; $d_v = 1,1$)	1,55
	Gelatine	1,00
	Magentakuppler XM-1	0,08
	TKP	0,10
Schicht 4:	(Gelbfilterschicht)	
	Gelatine	1,20
	gelber Filterfarbstoff XF-1	0,07
	Soforthärter XH-1	0,045

Im Material 2.1 verwendete Verbindungen:

XF-1

**Material 2.2** (erfindungsgemäß)

Ein vierschichtiger Prüfaufbau (Magentaguß) mit folgenden Schichten wurde hergestellt:

Schicht 1:	(niedrigempfindliche grünsensibilisierte Schicht)	
	grünsensibilisierte Silberbromidioidemulsion (9 mol-% Iodid; $d_v = 0,42$)	0,72
	Gelatine	1,20
	Magentakuppler XM-1	0,50
	TKP	0,65
Schicht 2:	(mittelempfindliche grünsensibilisierte Schicht)	
	grünsensibilisierte Silberbromidioidemulsion (5,0 mol-% Iodid; $d_v = 0,60$)	1,20
	Gelatine	0,7
	erfindungsgemäße Verbindung 2	0,17
	erfindungsgemäße Verbindung 9	0,25
Schicht 3:	(hochempfindliche grünsensibilisierte Schicht)	
	grünsensibilisierte Silberbromidioidemulsion mit tafelförmigen Kristallen (6,0 mol-% Iodid; $d_v = 1,1$)	1,55
	Gelatine	1,00
	Magentakuppler XM-1	0,2
	TKP	0,1
Schicht 4:	(Gelbfilterschicht)	
	Gelatine	1,20
	gelber Filterfarbstoff XF-1	0,07
	Soforthärter XH-1	0,045

Die beschriebenen Materialien wurden sofort nach dem Beguß weiterverarbeitet wie in Beispiel 1. Die Empfindlichkeit wurde nach densitometrischer Vermessung hinter Grünfilter (pp) bei Dichte 0,2 und 1,0 bestimmt (relative DIN-Einheiten). Die Körnigkeiten wurden bei Dichte 0,4 und 1,0 bestimmt (σ_D -Werte). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Material	Empfindlichkeit	γ_1	γ_2	$\sigma_{D(0,4)}$	$\sigma_{D(1,0)}$
2.1	35,8	0,5	0,8	9,0	10,1
2.2	35,9	0,45	0,7	8,75	9,5

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer rotempfindlichen Silberhalogenidemulsions-schichteneinheit, der ein Cyankuppler zugeordnet ist, mindestens einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsi-onsschichteneinheit, der ein Magentakuppler zugeordnet ist, mindestens einer blauempfindlichen Silberhalogenidemulsions-schichteneinheit, der ein Gelbkuppler zugeordnet ist, und gegebenenfalls weiteren nicht lichtempfindlichen Schichten, wobei mindestens eine der genannten Silberhalogenidemulsions-schichteneinheiten mindestens zwei benachbarte Silberhalogenidemulsions-schichtenteilschichten mit der betreffenden Spektralempfindlichkeit umfaßt, von denen eine empfindlicher und eine weniger empfindlich ist, dadurch gekennzeichnet, daß es in reakti-ver Zuordnung zu mindestens einer empfindlicheren, bezogen auf den Silberhalogenidgehalt vergleichsweise farb-kupplerarmen Silberhalogenidemulsions-schichtenteilschicht eine Verbindung (oder eine Vorläuferverbindung davon) enthält, die befähigt ist, unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung mit dem Oxidationsprodukt des Farbent-wicklers ein im wesentlichen nicht farbiges diffusionsfähiges Kupplungsprodukt zu bilden, das unter den Bedingun-gen der chromogenen Entwicklung in Gegenwart eines Oxidationsmittels mit einem Farbkuppler unter Übertragung des aus dem Farbentwickler stammenden Restes einen Farbstoff zu bilden vermag.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung, die befähigt ist, unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung mit dem Oxidationsprodukt des Farbentwicklers ein im wesentlichen nicht farbiges diffusionsfähiges Kupplungsprodukt zu bilden, das unter den Bedingungen der chromogenen Ent-wicklung in Gegenwart eines Oxidationsmittels mit einem Farbkuppler unter Übertragung des aus dem Farbent-wickler stammenden Restes einen Farbstoff zu bilden vermag, nicht mehr als 18 C-Atome aufweist und der Formel I entspricht



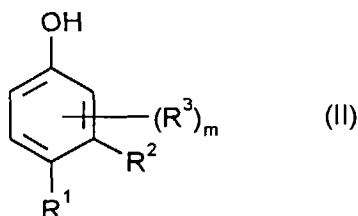
worin bedeuten

COUP den Rest einer Verbindung (der Formel COUP-H), die unter den Bedingungen der chromogenen Entwick-lung zur Kupplung mit dem Oxidationsprodukt des Farbentwicklers befähigt ist;

NLG (*non leaving group*): einen an die kuppelnde Position von COUP gebundenen unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung nicht abspaltbaren Rest.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus

a) Verbindungen der Formel II



worin bedeuten

R^1 Alkyl, Acylamino, oder zusammen mit R^2 den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankon-

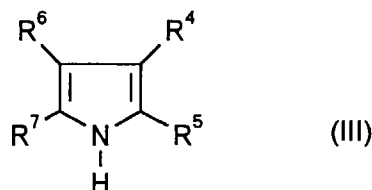
densierten Benzolringes;

R^2 H, -OH, Alkyl, Acylamino oder zusammen mit R^1 oder zusammen mit einem benachbarten R^3 den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

R^3 H, Alkyl, Acylamino oder, falls benachbart zu R^1 , -OH oder, falls benachbart zu R^2 , zusammen mit diesem den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

m 0 (Null) oder eine ganze Zahl von 1 bis 3, wobei mehrere Reste R^3 gleich oder verschieden sind,

b) Verbindungen der Formel III



worin bedeuten

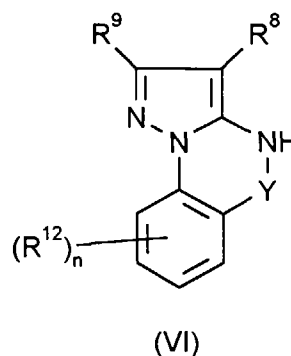
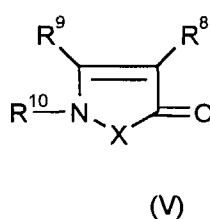
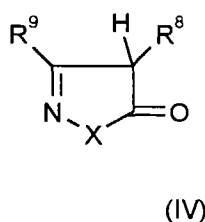
R^4 Alkyl, Alkoxy, Acylamino oder zusammen mit R^5 den erforderlichen aliphatischen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen carbocyclischen Ringes;

R^5 Alkyl, Alkoxy, Acyl oder zusammen mit R^4 den erforderlichen aliphatischen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen carbocyclischen Ringes;

R^6 Acyl oder zusammen mit R^7 den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

R^7 Alkyl oder zusammen mit R^6 den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes,

c) Verbindungen einer der Formeln IV, V und VI



worin bedeuten

R^8 Alkyl oder Acylamino oder zusammen mit R^9 den erforderlichen aliphatischen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen carbocyclischen Ringes (oder nur in Formel V: H);

R^9 Alkyl, Acylamino oder zusammen mit R^8 den erforderlichen aliphatischen Rest zur Vervollständigung

eines ankondensierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen carbocyclischen Ringes oder zusammen mit R¹⁰ den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Chinazolinon- oder 1,1-Dioxo-1,2,4-benzothiadiazin-Ringsystems;

R¹⁰ Alkyl oder zusammen mit R⁹ den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Chinazolinon- oder 1,1-Dioxo-1,2,4-benzothiadiazin-Ringsystems;

X -O- oder -NR¹¹-;

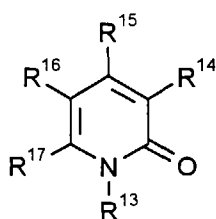
R¹¹ H, Aryl oder Sulfolanyl;

Y -CO-, -SO₂- oder eine Einfachbindung;

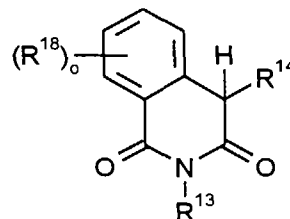
R¹² einen Substituenten;

n 0 (Null) oder eine ganze Zahl von 1 bis 4, wobei mehrere Reste R¹² gleich oder verschieden sind,

d) Verbindungen einer der Formeln VII und VIII



(VII)



(VIII)

worin bedeuten

R¹³ Alkyl oder Aryl;

R¹⁴ -CN, Alkyl oder Acylamino;

R¹⁵ und R¹⁷ -OH oder Alkyl;

R¹⁶ Alkyl;

R¹⁸ einen Substituenten; o 0 (Null) oder eine ganze Zahl von 1 bis 4, wobei mehrere Reste R¹⁸ gleich oder verschieden sind.

4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die empfindlichere Silberhalogenidemulsionsteilschicht höchstens 20 % des Äquivalents an Farbkuppler enthält, während mindestens 80 % des Äquivalents an Farbkuppler in mindestens einer benachbarten Schicht enthalten sind.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 11 3080

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8931 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E23, AN 89-224606 XP002047788 & JP 01 161 238 A (KONICA CORP) , 23.Juni 1989 * Seite 452, Spalte 11; Beispiel 1; Tabelle 1 * * Seite 457, Spalte 33 * ---	1-4
A	DE 27 04 826 A (AGFA GEVAERT AG) -----	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int.Cl.6)		
G03C		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	21.November 1997	Philosoph, L
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)