

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 866 363 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.09.1998 Patentblatt 1998/39

(51) Int. Cl.⁶: **G03C 1/29**, G03C 5/02,
G03C 1/18, G03C 1/12,
G03C 7/30

(21) Anmeldenummer: 98103846.6

(22) Anmeldetag: 05.03.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• Siegel, Jörg, Dr.
51061 Köln (DE)
• Borst, Hans-Ulrich, Dr.
50189 Elsdorf (DE)
• Bell, Peter, Dr.
50679 Köln (DE)
• Büscher, Ralf, Dr.
53797 Lohmar (DE)
• Reif, Heinz, Dr.
51065 Köln (DE)
• Jung, Jürgen, Dr.
51379 Leverkusen (DE)

(30) Priorität: 18.03.1997 DE 19711143

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

(54) **Hochempfindliches farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit erhöhter Empfindlichkeit im roten Spektralbereich**

(57) 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, dessen rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit mindestens zwei rotempfindliche Teilschichten umfaßt, die mit Sensibilisierungsfarbstoffen derart sensibilisiert sind, daß sich eine durch folgende Parameter charakterisierte Sensibilisierungsbande ergibt:

weist gegenüber herkömmlichen farbfotografischen Materialien eine erhöhte Rotempfindlichkeit auf.

$$635 \text{ nm} \leq \lambda(S_{\text{max}}) \leq 660 \text{ nm}$$
$$b_{80} \geq 35 \text{ nm}$$
$$b_{50} \geq 56 \text{ nm}$$
$$b_{20} \geq 96 \text{ nm},$$

worin bedeuten:

$\lambda(S_{\text{max}})$ Wellenlänge des Sensibilisierungsmaximums (100 % Intensität);
 b_{80} Breite der Sensibilisierungsbande bei 80 % der maximalen Intensität;
 b_{50} Breite der Sensibilisierungsbande bei 50 % der maximalen Intensität;
 b_{20} Breite der Sensibilisierungsbande bei 20 % der maximalen Intensität,

EP 0 866 363 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das durch eine spezielle Sensibilisierung eine erhöhte Empfindlichkeit gegen Licht aus dem roten Spektralbereich aufweist.

5 Üblicherweise wird in Colornegativ-Filmen (CN-Film) das rotempfindliche Schichtpaket so sensibilisiert, daß das Sensibilisierungsmaximum bei ca. 650 nm liegt und die Flanken der Sensibilisierungsbande in Richtung zu kürzeren und längeren Weilerlängen insbesondere zum grünen Spektralbereich, steil abfallen. Die Sensibilisierungskurve eines typischen CN-Films ist in Fig. 1 wiedergegeben. Auf diese Weise wird eine gute Farbtrennung und eine hohe Brillanz des CN-Films erreicht.

10 Es hat immer wieder Versuche gegeben, die Empfindlichkeit bzw. die Farbwiedergabe zu verbessern. In EP-A-0 409 019 wird z.B. ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit verbesserter Farbwiedergabe beschrieben, die dadurch erreicht wird, daß beispielsweise sowohl die grünempfindlichen als auch die rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten durch Verwendung eines oder mehrerer sogenannter Lückensensibilisierungsfarbstoffe eine zusätzliche Sensibilisierung für Licht aus dem Lückenbereich zwischen zwei benachbarten Hauptspektralbereichen, im
15 vorliegenden Fall zwischen Grün und Rot (580 - 620 nm) erhalten. Hierdurch werden die benachbarten spektralen Empfindlichkeitskurven im Bereich der Nebenspektralempfindlichkeit (Lücke) angehoben, so daß bei Belichtung in diesem Bereich höchstens 0,6 logarithmische Belichtungseinheiten mehr erforderlich sind, um die gleiche Farbdichte wie im Bereich der benachbarten Hauptspektralempfindlichkeit zu erzeugen.

20 Darüber hinaus gab es immer wieder Versuche, die Empfindlichkeit der rotempfindlichen Schichten durch langwellige Verschiebung der Sensibilisierungsbande zu erhöhen. Das führte aber in allen Fällen zu einer Verschlechterung der Farbwiedergabe, wobei insbesondere die Farben Rittersporn und Purple nach Rot verschoben wurden.

Es wurde nun gefunden, daß die Empfindlichkeit des rotempfindlichen Schichtpaketes ohne Nachteile für die Farbwiedergabe dadurch erhöht werden kann, daß die Sensibilisierungsbande im Bereich der Hauptspektralabsorption Rot ($\lambda > 620$ nm) in allen Teilschichten des rotempfindlichen Schichtpaketes symmetrisch d.h. in Richtung sowohl zu größeren als auch zu kleineren Wellenlängen, verbreitert wird.
25

Gegenstand der Erfindung ist ein hochempfindliches 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
30 gegebenenfalls weiteren nicht lichtempfindlichen Schichten, dadurch gekennzeichnet, daß die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit mindestens zwei rotempfindliche Teilschichten umfaßt, die mit Sensibilisierungsfarbstoffen derart sensibilisiert sind, daß sich eine durch folgende Parameter charakterisierte Sensibilisierungsbande ergibt:

35 $635 \text{ nm} \leq \lambda(S_{\text{max}}) \leq 660 \text{ nm}$
 $b_{80} \geq 35 \text{ nm}$
 $b_{50} \geq 56 \text{ nm}$
 $b_{20} \geq 96 \text{ nm},$

40 worin bedeuten:

- $\lambda(S_{\text{max}})$ Wellenlänge des Sensibilisierungsmaximums (100 % Intensität);
 b_{80} Breite der Sensibilisierungsbande bei 80 % der maximalen Intensität;
 b_{50} Breite der Sensibilisierungsbande bei 50 % der maximalen Intensität;
45 b_{20} Breite der Sensibilisierungsbande bei 20 % der maximalen Intensität;

Zweckmäßigerweise wird man darauf achten, daß die Sensibilisierungsbande nicht beliebig breit wird, um eine zu starke Überlappung benachbarter Sensibilisierungsbanden zu vermeiden. Günstig für die Farbwiedergabequalität ist es daher, wenn die Breite der Sensibilisierungsbande folgende Werte nicht überschreitet:

50 b_{80} : 70 nm
 b_{50} : 95 nm
 b_{20} : 145 nm.

55 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist

$b_{80} \geq 49 \text{ nm}$
 $b_{50} \geq 71 \text{ nm}$

$b_{20} \geq 111$ nm.

In einer noch weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist

- 5 $70 \text{ nm} \geq b_{80} \geq 65 \text{ nm}$
 $95 \text{ nm} \geq b_{50} \geq 89 \text{ nm}$
 $145 \text{ nm} \geq b_{20} \geq 130 \text{ nm}$.

Die Einstellung der erfindungsgemäß charakterisierten Sensibilisierungsbande erreicht man beispielsweise
 10 dadurch, daß man für die Sensibilisierung der betreffenden Schichten ausgeht von einem Gemisch von Sensibilisie-
 rungsfarbstoffen, von denen mindestens einer ein Sensibilisierungsmaximum im Bereich der Hauptspektralempfind-
 lichkeit hat, während ein oder mehrere andere Sensibilisierungsfarbstoffe des Gemisches ein
 Sensibilisierungsmaximum haben, das gegenüber dem Sensibilisierungsmaximum des erstgenannten Sensibilisie-
 15 rungsfarbstoffes geringfügig nach kürzeren und/oder längeren Wellenlängen verschoben ist, und daß man den Anteil
 der letztgenannten Sensibilisierungsfarbstoffe im Gemisch entsprechend erhöht. Im vorliegenden Fall können bei-
 spielsweise einem üblichen Rotsensibilisierungsfarbstoff („Rot“) sowohl ein Sensibilisierungsfarbstoff mit kurzwellig ver-
 schobenem Sensibilisierungsmaximum („Kurzrot“) als auch ein Sensibilisierungsfarbstoff mit langwellig verschobenem
 Sensibilisierungsmaximum („Langrot“) beigemischt sein und der Anteil der letztgenannten Farbstoffe im Gemisch kann
 20 entsprechend erhöht sein, um eine erfindungsgemäß verbreiterte Sensibilisierungsbande einzustellen. Die gleiche
 Maßnahme wird man zweckmäßigerweise für alle Teilschichten der rotempfindlichen Silberhalogenidemulsions-
 schichteneinheit anwenden, wenn auch die in den verschiedenen Teilschichten verwendeten Farbstoffe und/oder deren
 Mischungsverhältnisse nicht übereinzustimmen brauchen.

Die Sensibilisierung der Silberhalogenidemulsionen erfolgt in der üblichen Weise. Die Sensibilisierungsfarbstoffe
 können als Gemisch gleichzeitig oder einzeln nacheinander der Silberhalogenidemulsion zugesetzt werden. Auch die
 25 Zugabe eines oder mehrerer Sensibilisierungsfarbstoffe bereits während der Kornwachstumsphase und/oder während
 der chemischen Reifung ist möglich.

Beispiele für farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien sind insbesondere Colornegativfilme, und Colorumkehr-
 filme. Eine Übersicht über typische farbfotografische Materialien sowie bevorzugte Ausführungsformen und Verarbei-
 30 tungsprozesse findet sich in Research Disclosure 37038 (Februar 1995).

Die fotografischen Materialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalo-
 genidemulsionsschicht aufgebracht ist. 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.

Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche
 35 und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschich-
 ten.

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

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

Die Möglichkeiten der unterschiedlichen Schichtanordnungen und ihre Auswirkungen auf die fotografischen Eigen-
 45 schaften 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 Ergeb-
 nisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können alle hochempfindlichen Schichten zu einem Schichtpaket und alle
 50 niedrigempfindlichen Schichten zu einem anderen Schichtpaket in einem fotografischen Film zusammengefaßt sein,
 um die Empfindlichkeit zu steigern (DE-A-25 30 645).

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner 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 Sen-
 55 sibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 36544 (Sept. 1994)
 und 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. Fotografische Kopiermaterialien enthalten entwe-

der Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 mol-% AgCl.

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 Farbwentwickleroxidationsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Magentakuppler 540 bis 560 nm, Cyankuppler 630 bis 700 nm. Die Farbkuppler sind den betreffenden Silberhalogenidemulsionsschichteneinheiten bzw. deren Teilschichten räumlich und spektral zugeordnet.

Unter räumlicher Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß sich der Farbkuppler in einer solchen räumlichen Beziehung zu der betreffenden Silberhalogenidschicht befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildmäßige Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild und dem aus dem Farbkuppler erzeugten Farbbild zuläßt. Dies wird in der Regel dadurch erreicht, daß der Farbkuppler in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst enthalten ist oder in einer hierzu benachbarten gegebenenfalls nicht lichtempfindlichen Bindemittelschicht.

Unter spektraler Zuordnung ist zu verstehen, daß die Spektralempfindlichkeit der betreffenden lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsion und die Farbe des aus dem räumlich zugeordneten Farbkuppler erzeugten Teilfarbenbildes in einer bestimmten Beziehung zueinander stehen, wobei der Spektralempfindlichkeit jedes einzelnen Farbauszuges (Rot, Grün, Blau) ein komplementärfarbiges Teilfarbenbild (Cyan, Magenta, Gelb) zugeordnet ist.

In farbfotografischen Filmen werden zur Verbesserung von Empfindlichkeit, Körnigkeit, Schärfe und Farbtrennung häufig Verbindungen eingesetzt, die bei der Reaktion mit dem Entwickleroxidationsprodukt 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 mm 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 Entwickleroxidationsprodukten 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, Abstandshalter, 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 gehartet, 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.

Beispiel 1

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Colornegativfarbentwicklung wurde hergestellt (Schichtaufbau 1 - Vergleich), indem auf einen transparenten Schichtträger aus Celluloseacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 1 mol AgNO₃ mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl- 1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

Schichtaufbau 1

- 5 Schicht 1: (Antihaloschicht)
schwarzes kolloidales Silbersol mit
- 0,3 g Ag
1,2 g Gelatine
0,4 g UV-Absorber XUV-1
0,02 g Trikresylphosphat (TKP)
- 10 Schicht 2: (Zwischenschicht)
- 1,0 g Gelatine
- 15 Schicht 3: (1. rotsensibilisierte Schicht, gering empfindlich)
rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm; spektral sensibilisiert mit den Sensibilisierungsfarbstoffen XRS-1, XRS-2 und XRS-3 im Verhältnis 1: 3: 0,5) aus 2,7 g AgNO₃, mit
- 20 2,0 g Gelatine
0,88 g Cyankuppler XC-1
0,05 g farbiger Kuppler XCR-1
0,07 g farbiger Kuppler XCY-1
0,02 g DIR-Kuppler XDIR-1
- 25 0,75 g TKP
- Schicht 4: (2. rotsensibilisierte Schicht, hochempfindlich)
rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (12 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 1,0 µm; spektral sensibilisiert mit den Sensibilisierungsfarbstoffen XRS-1, XRS-2 und XRS-3 im Verhältnis 1: 3: 1: 0,3) aus 2,2 g AgNO₃, mit
- 30 1,8 g Gelatine
0,19 g Cyankuppler XC-2
0,17 g TKP
- 35 Schicht 5: (Zwischenschicht)
- 0,4 g Gelatine
0,15 g Weißkuppler XW-1
- 40 0,06 g Aluminiumsalz der Aurintricarbonsäure
- Schicht 6: (1. grünsensibilisierte Schicht, gering empfindlich)
grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,35 µm; spektral sensibilisiert mit den Sensibilisierungsfarbstoffen XGS-1, XGS-2 und XGS-3 im Verhältnis 2,8: 1: 0,2) aus 1,9 g AgNO₃, mit
- 45 1,8 g Gelatine
0,54 g Magentakuppler XM-1
0,065 g farbiger Kuppler XMY-1
- 50 0,24 g DIR-Kuppler XDIR-1
0,6 g TKP
- Schicht 7: (2. grünempfindliche Schicht, hochempfindlich)
grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (9 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm; spektral sensibilisiert mit den Sensibilisierungsfarbstoffen XGS-1, XGS-2 und XGS-3 im Verhältnis 2,8: 0,9: 0,25) aus 1,25 g AgNO₃, mit
- 55 1,1 g Gelatine

EP 0 866 363 A1

0,195 g Magentakuppler XM-2
0,05 g farbiger Kuppler XMY-2
0,245 g TKP

5 Schicht 8: (Gelfilterschicht)
gelbes kolloidales Silbersol mit

10 0,09 g Ag
0,25 g Gelatine
0,08 g Scavenger XSC-1
0,40 g Formaldehydfänger XFF-1
0,08 g TKP

15 Schicht 9: (1. blauempfindliche Schicht, gering empfindlich)
blausensibilisierte Silberbromiodidemulsion (6 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm; spektral sensibilisiert mit dem Sensibilisierungsfarbstoff XBS-1) aus 0,9 g AgNO₃ , mit

20 2,2 g Gelatine
1,1 g Gelbkuppler XY-1
0,037 g DIR-Kuppler XDIR-1
1,14 g TKP

25 Schicht 10: (2. blauempfindliche Schicht, hochempfindlich)
blausensibilisierte Silberbromiodidemulsion (10 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 1,2 µm; spektral sensibilisiert mit dem Sensibilisierungsfarbstoff XBS-1) aus 0,6 g AgNO₃ , mit

30 0,6 g Gelatine
0,2 g Gelbkuppler XY-1
0,003 g DIR-Kuppler XDIR-1
0,22 g TKP

35 Schicht 11: (Mikratschicht)
Mikrat-Silberbromiodidemulsion (0,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,06 µm) aus 0,06 g AgNO₃ , mit

1,0 g Gelatine
0,3 g UV-Absorber XUV-2
0,3 g TKP

40 Schicht 12: (Schutz- und Härtungsschicht)

0,25 g Gelatine
0,75 g Härtungsmittel XH-1,
so daß der Gesamtschichtaufbau nach der Härtung einen Quellfaktor 3,5 hatte.

45 In Schichtaufbau 1 verwendete Verbindungen:

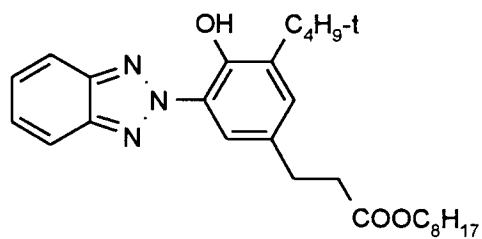
50

55

XUV-1

5

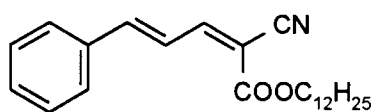
10



15

XUV-2

20

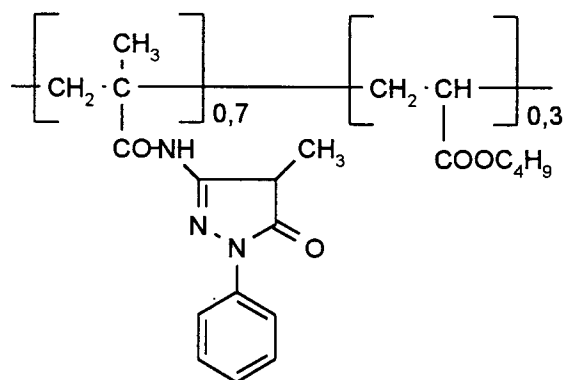


25

XW-1

30

35

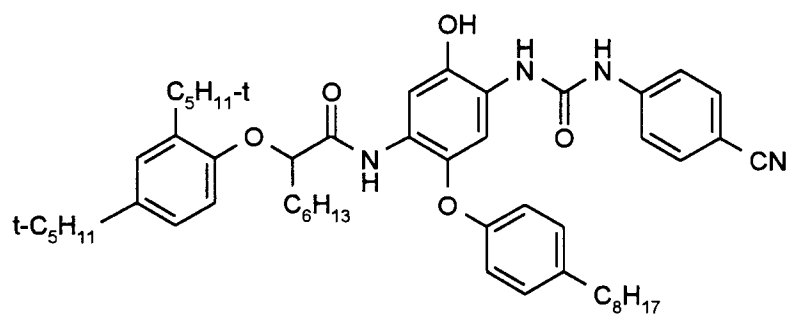


40

XC-1

45

50



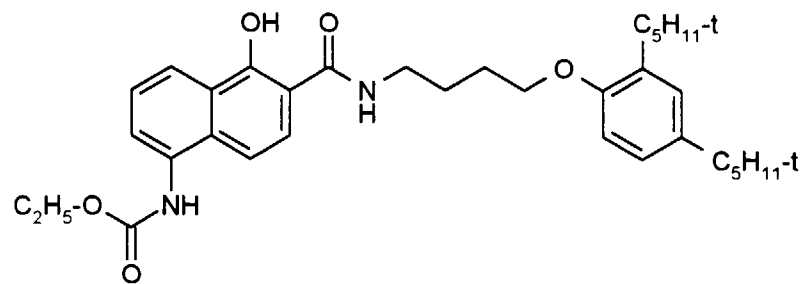
55

XC-2

5

10

15

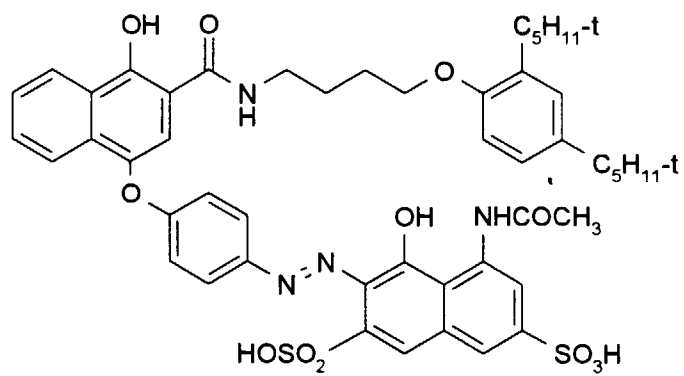


XCR-1

20

25

30



XCY-1

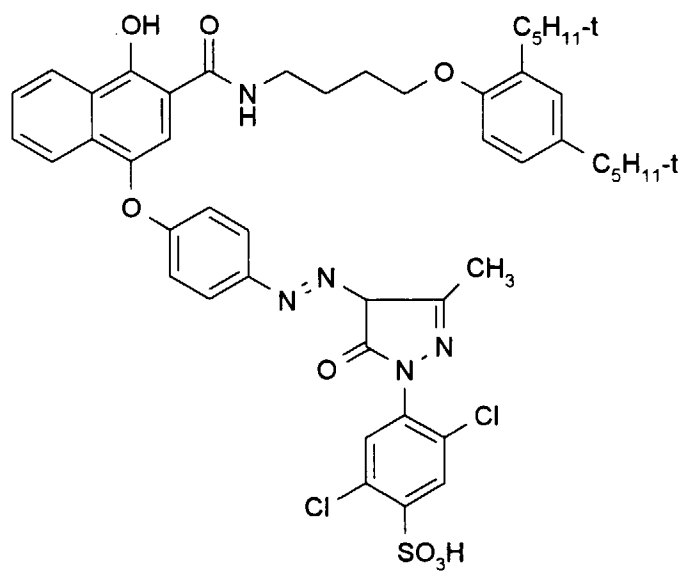
35

40

45

50

55

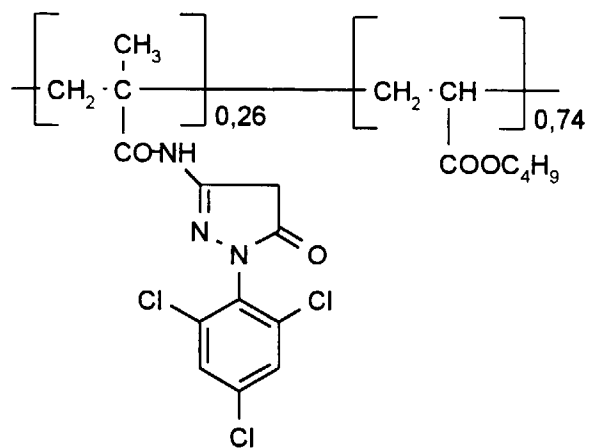


XM-1

5

10

15

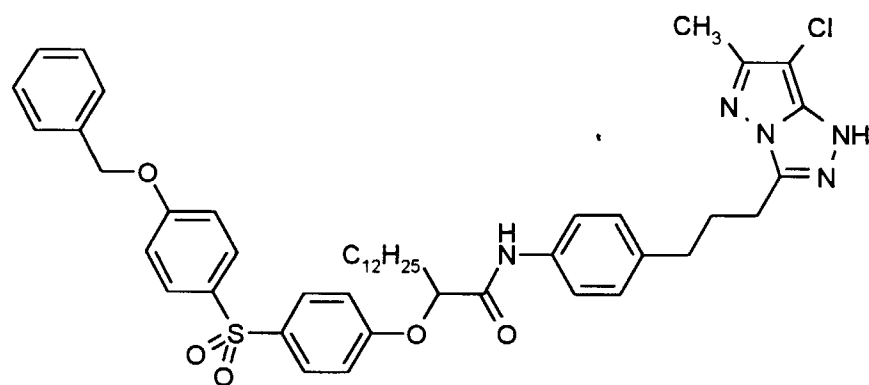


20

XM-2

25

30



35

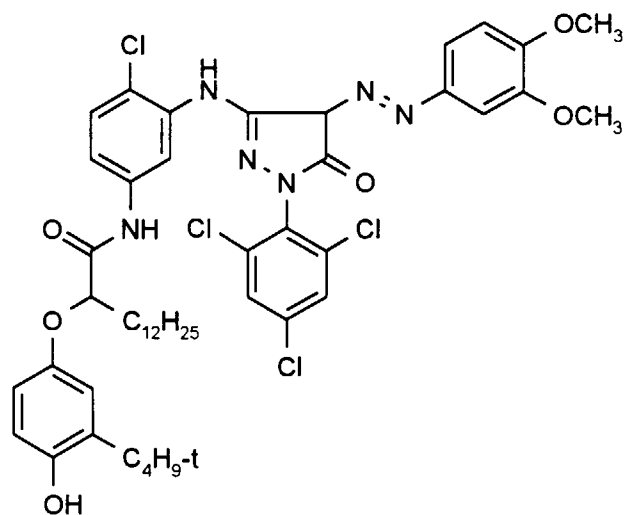
XMY-1

40

45

50

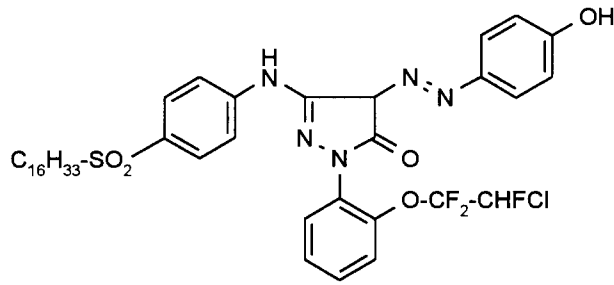
55



XY-2

5

10

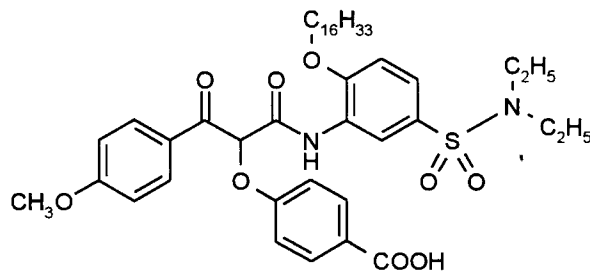


15

XY-1

20

25

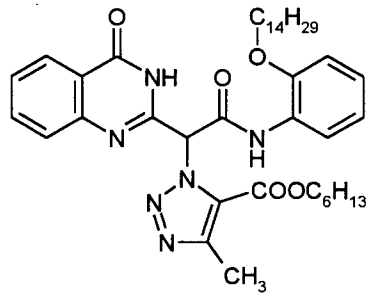


30

XDIR-1

35

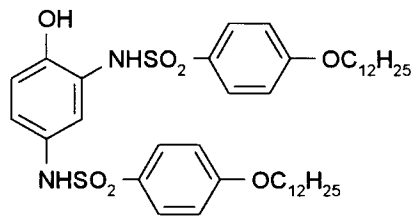
40



45

XSC-1

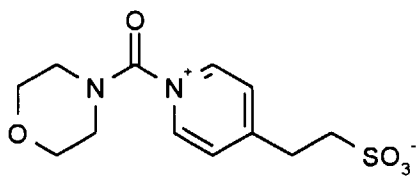
50



55

XH-1

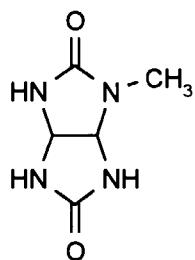
5



10

XFF-1

15



20

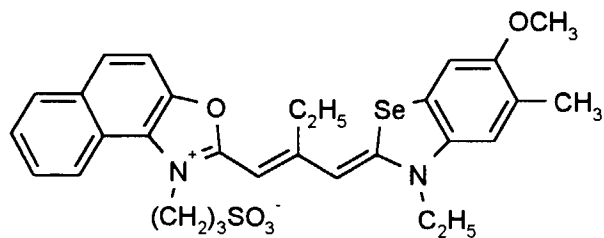
25

In Schichtaufbau 1 verwendete Sensibilisierungsfarbstoffe:

30

XRS-1

35

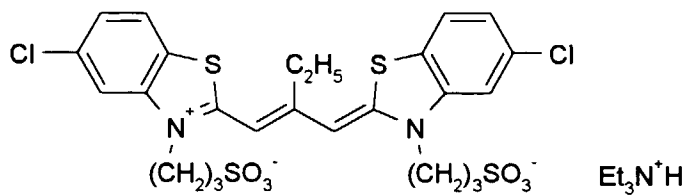


40

45

XRS-2

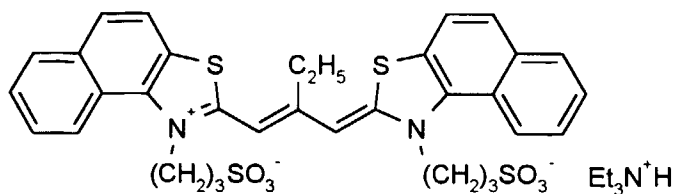
50



55

XRS-3

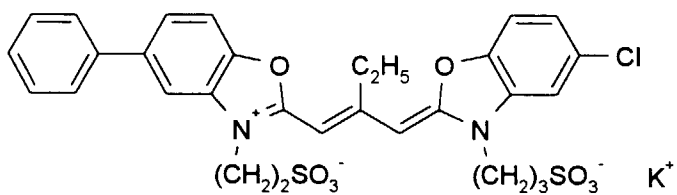
5



10

XGS-1

15

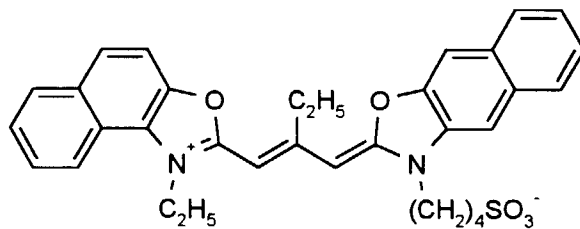


20

25

XGS-2

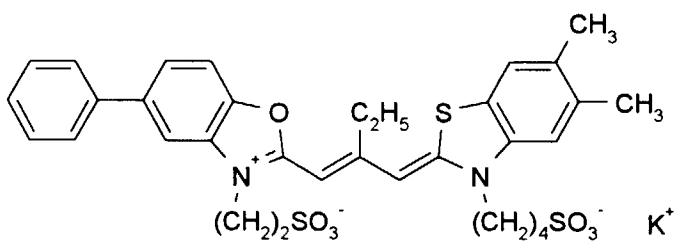
30



35

XGS-3

40



45

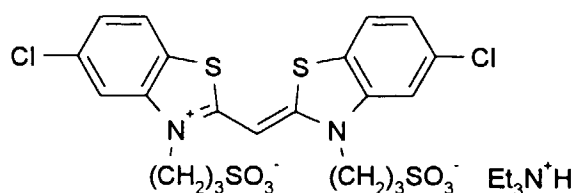
50

55

XBS-1

5

10



15

Nach Aufbelichten eines Graukeils wird das Material nach einem Colornegativ-Entwicklungsverfahren verarbeitet, das in „The British Journal of Photography“, 1974, Seiten 597 und 198 beschrieben ist.

Mit dem so hergestellten Versuchsfilm ergibt sich die in Fig. 2 dargestellte Empfindlichkeitsverteilung.

20

Zur Charakterisierung dieser und der nachfolgend beschriebenen erfindungsgemäßen Sensibilisierungsvarianten werden weiterhin das Empfindlichkeitsmaximum und die Breite der Empfindlichkeitsverteilung [rot] bei 80 %, 50 % und 20 %, bezogen auf die maximale Intensität der Sensibilisierungsbande benutzt (b_{80} , b_{50} , b_{20}). Für das Vergleichsbeispiel ergeben sich die in Tabelle 1, Zeile 1 (Vergleich) gezeigten Werte. In der Tabelle 1 sind auch die entsprechenden Werte (b_{80} , b_{50} , b_{20} , sowie erreichte Empfindlichkeitserhöhung) für die in den nachfolgend Beispielen beschriebenen Schichtaufbauten 2-6 dargestellt.

25

Tabelle 1

30

Beispiel (Schichtaufbau)	Breite der Empfindlichkeitsverteilung [nm]			Empfindlichkeitserhöhung [%]
	rot			
	b_{80}	b_{50}	b_{20}	
1 Vergleich	22	43	82	-
2 Erfindung	35	56	96	30
3 Erfindung	35	57	98	30
4 Erfindung	49	71	111	60
5 Erfindung	50	72	113	60
6 Erfindung	65	89	130	100

35

40

Für die farbmetrische Beschreibung von CN-Filmen werden üblicherweise CIELAB-Messungen benutzt. Die Methode ist ausführlich, z.B. in R.W.G. Hunt „The Reproduction of Color“, Fountain Press (1988) beschrieben. Die Farbwiedergabe wird mit Hilfe der Luminanz L und den Chromatizitätskonstanten a und b charakterisiert. Mit Hilfe dieser Größen lassen sich Farbabstände ΔE bestimmen, die Aussagen über eine Veränderung der Farbsättigung bzw. der Farbtonverschiebung gestatten. Erfahrungsgemäß ist eine Verschiebung von 3-5 ΔE -Einheiten für das menschliche Auge wahrnehmbar.

50

In Tabelle 2 ist für den Schichtaufbau 1 (Vergleichsfilm) die farbmetrische Charakterisierung und in Fig. 3 die graphische Darstellung der Chromatizitätskonstanten a und b angegeben.

Für die in den folgenden Beispielen beschriebenen erfindungsgemäßen Versuchsfilme wird die farbmetrische Beschreibung ausschließlich tabellarisch erfolgen, wobei die Farbabstände ΔE zur Charakterisierung gewählt werden.

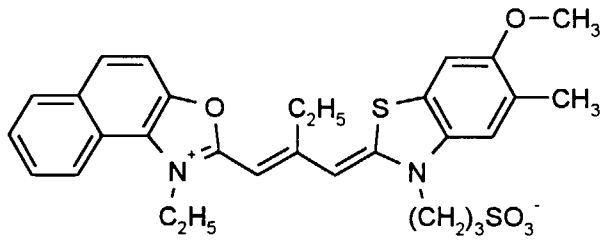
55

Außer den bereits genannten Sensibilisierungsfarbstoffen wurden dabei noch die folgenden verwendet:

XRS-4

5

10

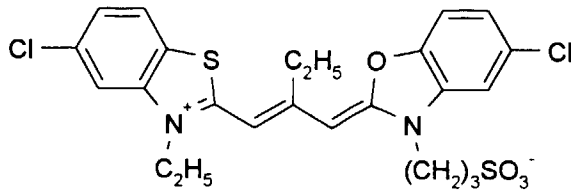


15

XRS-5

20

25



30

35

Tabelle 2

Farbmetrische Charakterisierung des Vergleichsfilms (Schichtaufbau 1)					
Nr.	Farbe	Name	L	a	b
1	DS	dark skin	36.9	29.1	22.8
2	Ha	light skin	72.8	14.4	19.3
3	Hi	blue sky	50.1	-16.2	-24.7
4	Pf	foliage	35.4	-11.4	14.7
5	Bf	blue flower	65.5	11.0	-17.0
6	BG	bluish green	71.8	-24.0	-11.0
7	O	orange	58.0	30.9	59.2
8	PB	purplish blue	35.5	-0.3	-36.5
9	MR	moderate red	44.3	45.0	19.3
10	P	purple	28.8	26.9	-10.3
11	YG	yellow green	71.6	1.4	60.0
12	OY	orange yellow	70.2	17.0	67.8
13	B	blue	21.3	6.1	-39.4

40

45

50

55

EP 0 866 363 A1

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Farbmetrische Charakterisierung des Vergleichsfilms (Schichtaufbau 1)					
Nr.	Farbe	Name	L	a	b
14	G	green	43.8	-36.3	19.9
15	R	red	33.3	50.2	32.6
16	Y	yellow	73.4	13.7	76.6
17	M	magenta	48.7	46.9	-8.6
18	C	cyan	45.1	-31.7	-27.8
19	Grau_0.05	white	89.1	1.0	-3.2
20	Grau_0.2	neutral 8	84.5	0.8	-1.8
21	Grau_0.4	neutral 6.5	73.5	0.7	0.0
22	Grau_0.7	neutral 5	49.7	0.2	-0.4
23	Grau_1.05	neutral 3.5	24.0	-2.0	-3.4
24	Grau_1.5	black	8.5	-0.4	-4.5

Die mit den in den nachfolgenden Beispielen beschriebenen Schichtaufbauten 2-6 erreichte Verschiebung der Farbwiedergabe im Vergleich zu Schichtaufbau 1 ist in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Verschiebung der Farbwiedergabe im Vergleich zu Schichtaufbau 1 (Farbdifferenz ΔE)						
		Farbdifferenz [ΔE] im Vergleich zu Schichtaufbau 1				
Schichtaufbau		2	3	4	5	6
Nr.	Farbe					
1	DS	0.2	0.2	0.6	0.6	1.2
2	Ha	0.1	0.1	0.4	0.3	0.7
3	Hi	0.2	0.2	0.5	0.5	1.0
4	Pf	0.1	0.0	0.4	0.4	1.2
5	Bf	0.3	0.3	0.7	0.7	0.9
6	BG	0.5	0.6	1.1	1.0	1.9
7	O	0.1	0.2	0.3	0.2	0.5
8	PB	0.0	0.0	0.1	0.1	0.4
9	MR	0.2	0.2	0.5	0.5	0.9
10	P	0.4	0.4	0.7	0.7	1.4
11	YG	0.2	0.2	0.4	0.4	0.6
12	OY	0.0	0.0	0.2	0.3	0.4
13	B	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3
14	G	0.6	0.7	1.6	1.4	2.9
15	R	0.0	0.0	0.1	0.0	0.3
16	Y	0.0	0.0	0.1	0.0	0.3
17	M	0.3	0.3	0.6	0.6	1.0

Tabelle 3 (fortgesetzt)

Verschiebung der Farbwiedergabe im Vergleich zu Schichtaufbau 1 (Farbdifferenz ΔE)						
		Farbdifferenz [ΔE] im Vergleich zu Schichtaufbau 1				
Schichtaufbau		2	3	4	5	6
Nr.	Farbe					
18	C	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3
19	Grau_0.05	0.0	0.0	0.1	0.1	0.3
20	Grau_0.2	0.1	0.1	0.3	0.2	0.7
21	Grau_0.4	0.3	0.3	0.8	0.9	1.6
22	Grau_0.7	0.4	0.5	1.2	1.2	2.2
23	Grau_1.05	0.2	0.2	0.6	0.6	1.2
24	Grau_1.5	0.0	0.0	0.1	0.1	0.2

Beispiel 2

In dem erfindungsgemäßen Schichtaufbau 2 wurde die spektrale Sensibilisierung des rotempfindlichen Schichtpaketes wie folgt vorgenommen:

Schicht	verwendete Farbstoffe	Mischungsverhältnis
3	XRS-4, XRS-5, XRS-3	1:2:0,34
4	XRS-4, XRS-5, XRS-3	1:2:0,3

Mit dieser Sensibilisierung wurde die Empfindlichkeit gegenüber dem Vergleichstyp um ca. 30% gesteigert.

Die Beschreibung der Empfindlichkeitsverteilung (Tabelle 1, Fig. 4) zeigt die symmetrische Verbreiterung der Sensibilisierungsbande vor allem im Bereich der Hauptpektralempfindlichkeit.

Die farbmetrische Beschreibung (Tabelle 3) ergibt, daß auf diese Weise nur geringfügige und keinesfalls bildwirksame Veränderungen in der Farbwiedergabe resultieren.

Beispiel 3

In dem erfindungsgemäßen Schichtaufbau 3 wurde die spektrale Sensibilisierung des rotempfindlichen Schichtpaketes wie folgt vorgenommen:

Schicht	verwendete Farbstoffe	Mischungsverhältnis
3	XGS-3, XRS-5, XRS-3	1:2:0,30
4	XGS-3, XRS-5, XRS-3	1:2:0,35

Mit dieser Sensibilisierung wurde die Empfindlichkeit gegenüber dem Vergleichstyp um ca. 30% gesteigert.

Die Beschreibung der Empfindlichkeitsverteilung (Tabelle 1) zeigt die symmetrische Verbreiterung der Sensibilisierungsbande vor allem im Bereich der Hauptpektralempfindlichkeit.

Die farbmetrische Beschreibung (Tabelle 3) ergibt, daß auf diese Weise nur geringfügige und keinesfalls bildwirksame Veränderungen in der Farbwiedergabe resultieren.

Beispiel 4

In dem erfindungsgemäßen Schichtaufbau 4 wurde die spektrale Sensibilisierung des rotempfindlichen Schichtpaketes wie folgt vorgenommen:

5

Schicht	verwendete Farbstoffe	Mischungsverhältnis
3	XGS-2, XGS-3, XRS-2, XRS-3	0,2:1,1:1,9:0,30
4	XGS-2, XGS-3, XRS-2, XRS-3	0,2:1,2:1,9:0,30

10

Mit dieser Sensibilisierung wurde die Empfindlichkeit gegenüber dem Vergleichstyp um ca. 60 % gesteigert.

15

Die Beschreibung der Empfindlichkeitsverteilung (Tabelle 1) zeigt die symmetrische Verbreiterung der Sensibilisierungsbande vor allem im Bereich der Hauptpektralempfindlichkeit.

Die farbmetrische Beschreibung (Tabelle 3) ergibt, daß auf diese Weise nur geringfügige und keinesfalls bildwirksame Veränderungen in der Farbwiedergabe resultieren.

Beispiel 5

In dem erfindungsgemäßen Schichtaufbau 5 wurde die spektrale Sensibilisierung des rotempfindlichen Schichtpaketes wie folgt vorgenommen:

25

Schicht	verwendete Farbstoffe	Mischungsverhältnis
3	XGS-3, XRS-5, XRS-3	2,0:1,0:0,9
4	XGS-3, XRS-5, XRS-3	2,0:1,1:0,85

30

Mit dieser Sensibilisierung wurde die Empfindlichkeit gegenüber dem Vergleichstyp um ca. 60 % gesteigert.

35

Die Beschreibung der Empfindlichkeitsverteilung (Tabelle 1) zeigt die symmetrische Verbreiterung der Sensibilisierungsbande vor allem im Bereich der Hauptpektralempfindlichkeit.

Die farbmetrische Beschreibung (Tabelle 3) ergibt, daß auf diese Weise nur geringfügige und keinesfalls bildwirksame Veränderungen in der Farbwiedergabe resultieren.

Beispiel 6

40

In dem erfindungsgemäßen Schichtaufbau 6 wurde die spektrale Sensibilisierung des rotempfindlichen Schichtpaketes wie folgt vorgenommen:

45

Schicht	verwendete Farbstoffe	Mischungsverhältnis
3	XGS-2, XGS-3, XRS-5, XRS-3	0,2:1,5:1,5:0,6
4	XGS-2, XGS-3, XRS-5, XRS-3	0,2:1,5:1,5:0,6

50

Mit dieser Sensibilisierung wird die Empfindlichkeit gegenüber dem Vergleichstyp um ca. 100 % gesteigert.

Die Beschreibung der Empfindlichkeitsverteilung (Tabelle 1) zeigt die symmetrische Verbreiterung der Sensibilisierungsbande vor allem im Bereich der Hauptpektralempfindlichkeit.

55

Die farbmetrische Beschreibung (Tabelle 3) ergibt, daß auf diese Weise nur geringfügige Veränderungen in der Farbwiedergabe resultieren.

Patentansprüche

1. Hochempfindliches farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit, der ein Cyankuppler zugeordnet ist, mindestens einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit, der ein Magentakuppler zugeordnet ist, mindestens einer blauempfindlichen Silberhalogenid-emulsionsschichteneinheit, der ein Gelbkuppler zugeordnet ist, und gegebenenfalls weiteren nicht lichtempfindlichen Schichten, dadurch gekennzeichnet, daß die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit mindestens zwei rotempfindliche Teilschichten umfaßt, die mit Sensibilisierungsfarbstoffen derart sensibilisiert sind, daß sich eine durch folgende Parameter charakterisierte Sensibilisierungsbande ergibt:

$$635 \text{ nm} \leq \lambda(S_{\text{max}}) \leq 660 \text{ nm}$$

$$b_{80} \geq 35 \text{ nm}$$

$$b_{50} \geq 56 \text{ nm}$$

$$b_{20} \geq 96 \text{ nm},$$

worin bedeuten:

$\lambda(S_{\text{max}})$	Wellenlänge des Sensibilisierungsmaximums (100 % Intensität);
b_{80}	Breite der Sensibilisierungsbande bei 80 % der maximalen Intensität;
b_{50}	Breite der Sensibilisierungsbande bei 50 % der maximalen Intensität;
b_{20}	Breite der Sensibilisierungsbande bei 20% der maximalen Intensität;

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilschichten der rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit mit Sensibilisierungsfarbstoffen derart sensibilisiert sind, daß sich eine durch folgende Parameter charakterisierte Sensibilisierungsbande ergibt:

$$b_{80} \geq 49 \text{ nm}$$

$$b_{50} \geq 71 \text{ nm}$$

$$b_{20} \geq 111 \text{ nm}.$$

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilschichten der rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit mit Sensibilisierungsfarbstoffen derart sensibilisiert sind, daß sich eine durch folgende Parameter charakterisierte Sensibilisierungsbande ergibt:

$$70 \text{ nm} \geq b_{80} \geq 65 \text{ nm}$$

$$95 \text{ nm} \geq b_{50} \geq 89 \text{ nm}$$

$$145 \text{ nm} \geq b_{20} \geq 130 \text{ nm}.$$

Fig. 1

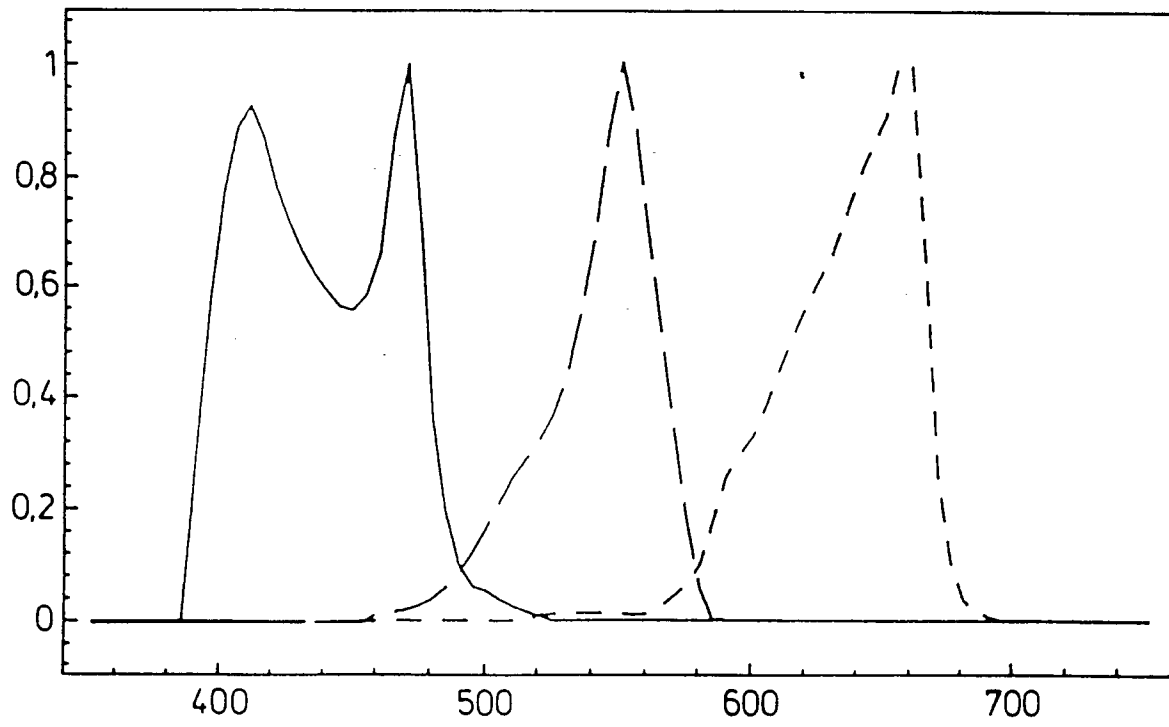


Fig. 2

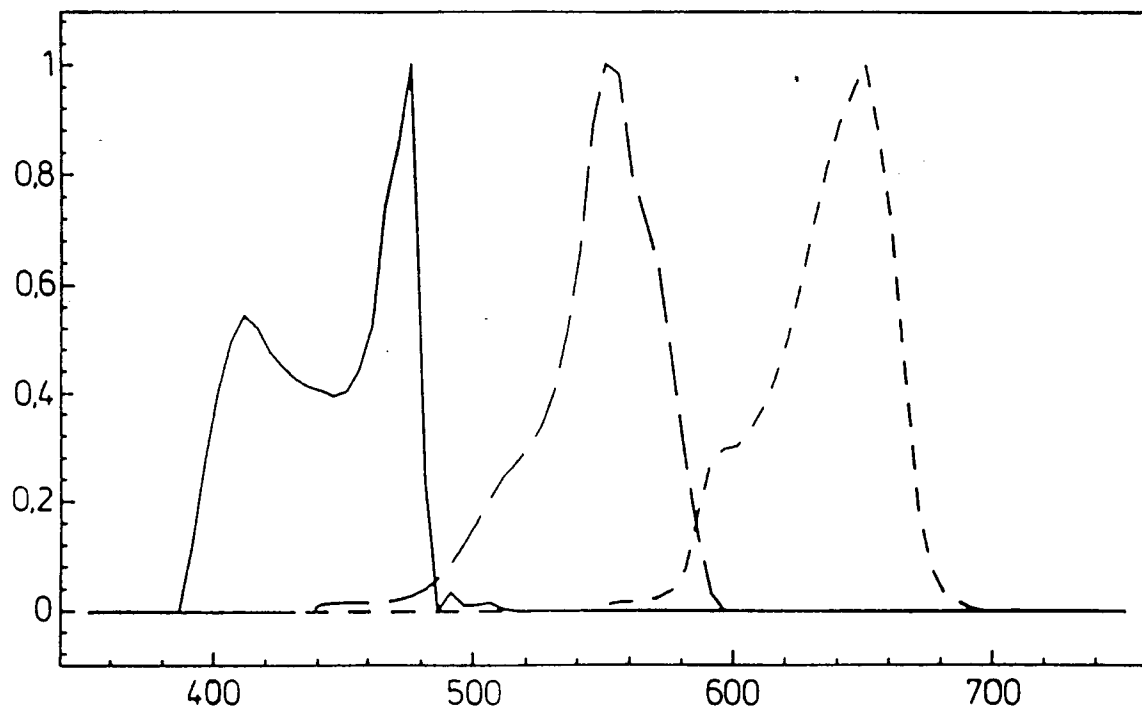


Fig. 3

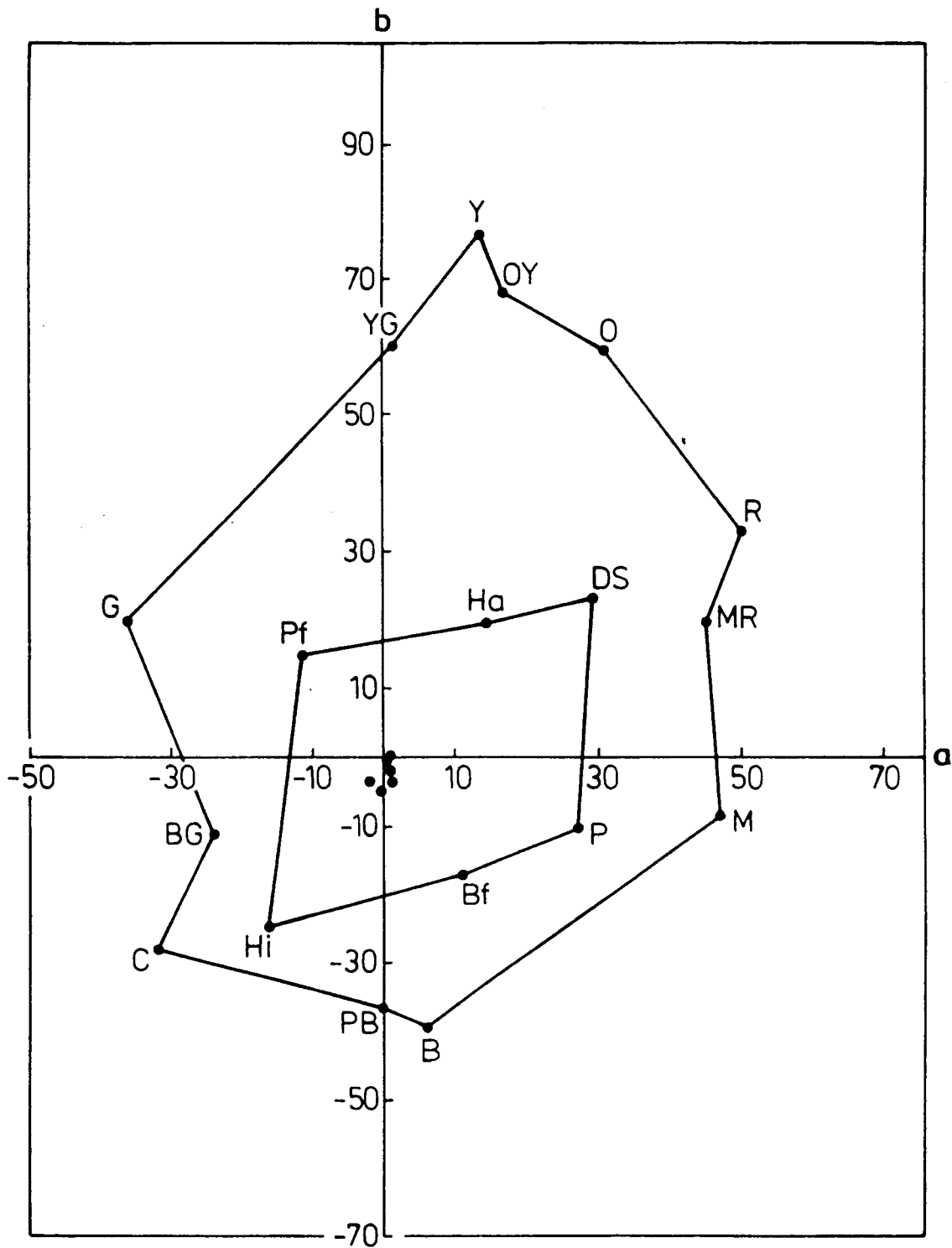
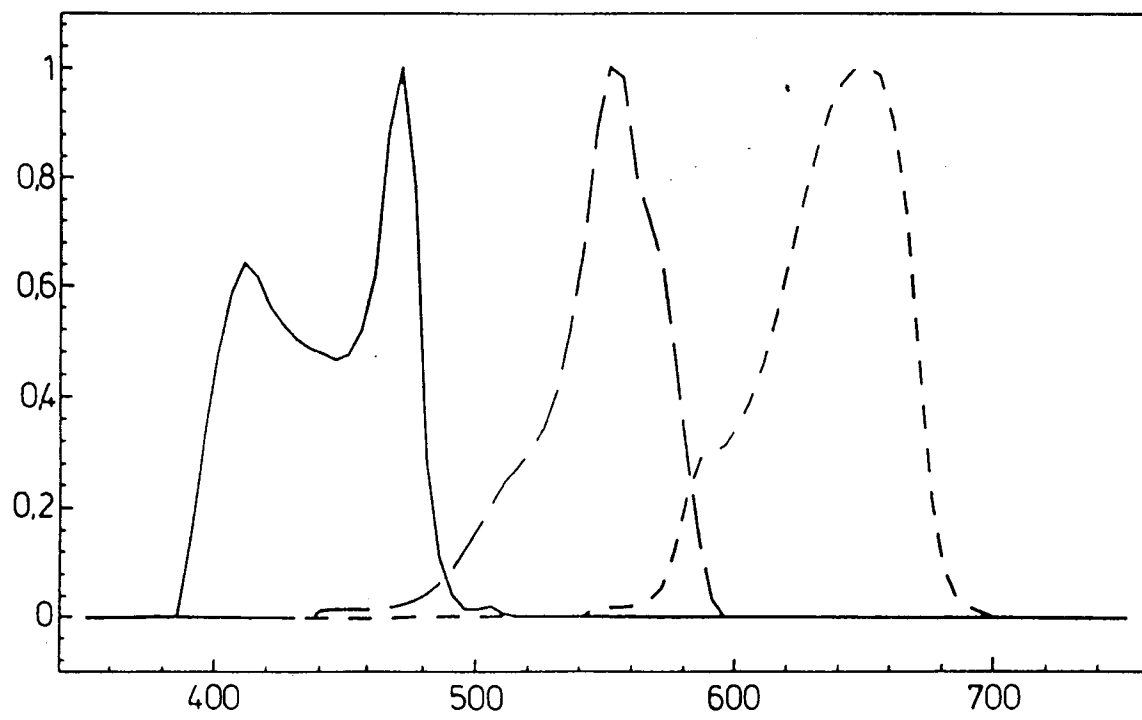


Fig. 4





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 3846

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 5 037 728 A (SHIBA ET AL.) 6. August 1991 * Ansprüche; Abbildung 8 * ---	1,2	G03C1/29 G03C5/02 G03C1/18 G03C1/12 G03C7/30
X	DE 18 11 069 A (FUJI SHASHIN FILM K.K.) 17. Juli 1969 * Seite 3, Zeile 15 - Seite 4, letzte Zeile; Abbildung 2VII * ---	1,2	
X	EP 0 357 082 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 7. März 1990 * Abbildung 2; Beispiele * ---	1	
D,X	EP 0 409 019 A (AGFA-GEVAERT AG) 23. Januar 1991 * Ansprüche; Abbildung 2 * ---	1	
A	US 4 326 023 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 20. April 1982 * Spalte 1, Zeile 31 - Zeile 34; Ansprüche; Tabelle V * -----	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24. Juli 1998	Prüfer Buscha, A
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>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</p> <p>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</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04/C03)