

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 464 409 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
17.01.1996 Patentblatt 1996/03

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

(21) Anmeldenummer: **91109572.7**

(22) Anmeldetag: **11.06.1991**

(54) **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial**

Colour photographic recording material

Matériau de reproduction photographique pour la couleur

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

(30) Priorität: **23.06.1990 DE 4020058**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.01.1992 Patentblatt 1992/02

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**
D-51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Matejec, Reinhart, Dr.**
W-5090 Leverkusen (DE)

- **Vetter, Hans, Dr.**
W-5000 Köln 80 (DE)
- **Odenwälder, Heinrich, Dr.**
W-5090 Leverkusen 3 (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 273 430 DE-A- 3 228 192

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6, no. 79**
(P-115)(957) 18 Mai 1982, & JP-A- 57 14839

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 464 409 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 farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das sich durch einen besonders geringen Silberauftrag auszeichnet und das umweltfreundlich verarbeitet wird, ohne daß ein eigentliches Color-Entwicklungsbad notwendig ist.

Es ist bekannt, farbfotografische Silberhalogenidmaterialien mit geringem Silberauftrag mit einem dem Farbeentwicklungsbad nachfolgenden, H_2O_2 enthaltenden Verstärkungsbad zu verarbeiten, sogenannte Verstärkungsverfahren (z.B. DE 3 228 192).

Es wurde nun gefunden, daß sich farbfotografische Silberhalogenidmaterialien mit geringem Silberauftrag nach dem Verstärkungsverfahren zu ausgezeichneten Farbbildern verarbeiten lassen, ohne daß ein Farbeentwicklungsbad durchlaufen wird, wenn die farbfotografischen Materialien in den farbkupplerhaltigen Schichten in hydrophoben Öltröpfchen gelöst wenigstens eine p-Phenylendiaminverbindung mit einer primären Aminogruppe und wenigstens einem Ballastrest enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer rottempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht sowie üblichen Zwischen- und Schutzschichten, dadurch gekennzeichnet, daß der Silberhalogenidauftrag aller lichtempfindlichen Schichten, angegeben als AgNO_3 , nicht mehr als $0,3 \text{ g/m}^2$ beträgt und die farbkupplerhaltigen Schichten in hydrophoben Öltröpfchen gelöst wenigstens eine p-Phenylendiaminverbindung mit wenigstens einer primären Aminogruppe und wenigstens einem Ballastrest enthalten.

Vorzugsweise enthält das farbfotografische Material in wenigstens einer lichtempfindlichen Schicht als Emulsion eine Silberchloridbromidemulsion mit 0,05 bis 3 Mol-% Silberbromid, Insbesondere befinden sich wenigstens 50 % des Silberbromids an der Oberfläche der Silberhalogenidkörner. Solche Emulsionen erhält man besonders dadurch, daß man AgCl-Emulsionen und AgClBr-Emulsionen mit geringerem Bromidgehalt als gewünscht nach der Sensibilisierung mit der wäßrigen Lösung eines Bromids behandelt.

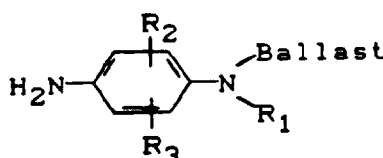
Vorzugsweise sind die Emulsionen aller lichtempfindlichen Schichten AgClBr-Emulsionen der genannten Art, wobei die Bromidanteile innerhalb des gesteckten Rahmens von Schicht zu Schicht unterschiedlich sein können.

Vorzugsweise haben die Silberhalogenide einen Bromidgehalt von 0,2 - 2 Mol-%.

Darüber hinaus können die Silberhalogenidkörner bis zu 0,5 Mol-% Silberiodid enthalten, sind aber vorzugsweise silberiodidfrei.

Vorzugsweise werden Farbkuppler und p-Phenylendiaminverbindung gemeinsam in einem hochsiedenden hydrophoben Lösungsmittel ("Ölbildner") gelöst, und diese Lösung in einer wäßrigen Gelatinelösung emulgiert.

Die p-Phenylendiaminverbindung entspricht insbesondere der Formel

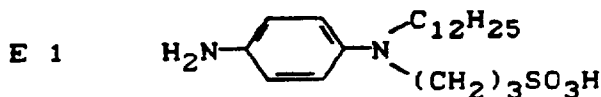


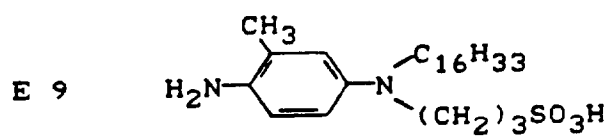
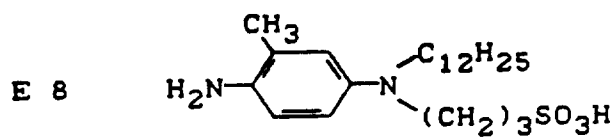
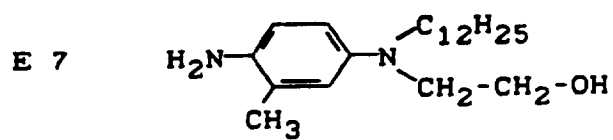
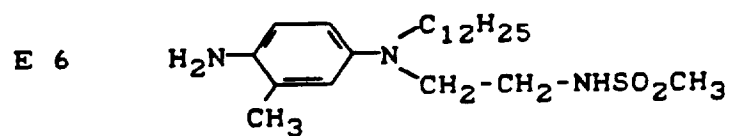
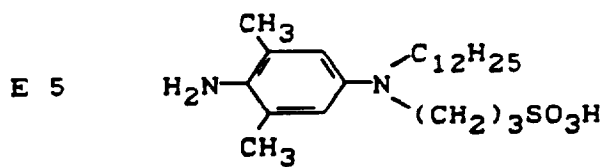
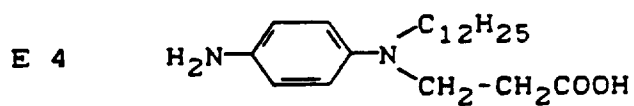
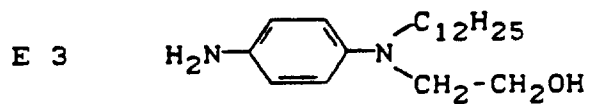
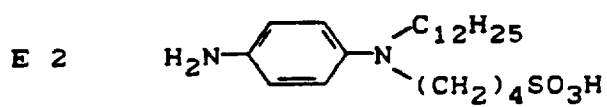
worin Ballast ein Ballastrest, insbesondere ein C_{10} - C_{20} -Alkylrest,

R_1 ein gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen, der als Substituenten insbesondere wenigstens einen OH -, SO_3H -, COOH -oder $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}$ -Rest aufweist,

R_2 und R_3 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten.

Geeignete Verbindungen entsprechen den folgenden Formeln:





mit geeigneten Hartungsmitteln genügend widerstandsfähige Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen.

Die vorzugsweise verwendete Gelatine kann durch sauren oder alkalischen Aufschluß erhalten sein. Es kann auch oxidierte Gelatine verwendet werden. Die Herstellung solcher Gelatinen wird beispielsweise in *The Science and Technology of Gelatine*, herausgegeben von A.G. Ward und A. Courts, Academic Press 1977, Seite 295 ff beschrieben. Die jeweils eingesetzte Gelatine soll einen möglichst geringen Gehalt an fotografisch aktiven Verunreinigungen enthalten (Inertgelatine). Gelatinen mit hoher Viskosität und niedriger Quellung sind besonders vorteilhaft.

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

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. Homodisperse Silberhalogenidemulsionen oder Abmischungen davon sind bevorzugt. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze 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 Photographique*, Paul Montel, Paris (1967), G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, The Focal Press, London (1966), V.L. Zelikman et al, *Making and Coating Photographic Emulsion*, The Focal Press, London (1966) aus löslichen 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 durchfahren wird. Neben der bevorzugten Fällung bei Halogenidüberschuß ist aber auch die sogenannte inverse Fällung bei Silberionenüberschuß möglich. Außer durch Fällung können die Silberhalogenidkristalle auch durch physikalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder Silberhalogenidkomplexierungsmittel wachsen. Das Wachstum der Emulsionskörner kann sogar überwiegend durch Ostwaldreifung erfolgen, wobei vorzugsweise eine feinkörnige, sogenannte Lippmann-Emulsion, mit einer schwerer löslichen Emulsion gemischt und auf letzterer umgelöst wird.

Während der Fällung und/oder der physikalischen Reifung der Silberhalogenidkörner können auch Salze oder Komplexe von Metallen, wie Cd, Zn, Pb, Tl, Bi, Ir, Rh, Fe vorhanden sein.

Ferner kann die Fällung auch in Gegenwart von Sensibilisierungsfarbstoffen erfolgen. Komplexierungsmittel und/oder Farbstoffe lassen sich zu jedem beliebigen Zeitpunkt unwirksam machen, z.B. durch Änderung des pH-Wertes oder durch eine oxidative Behandlung.

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 Silberhalogenidemulsion wird im allgemeinen einer chemischen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen - pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid- und Sensibilisatorkonzentration - bis zum Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen. Die Verfahrensweise ist z.B. bei H. Frieser "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" Seite 675-734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968) beschrieben.

Dabei kann die chemische Sensibilisierung unter Zusatz von Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur und/oder Verbindungen der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems (z.B. Gold, Platin, Palladium, Iridium) erfolgen, weiterhin können Thiocyanatverbindungen, oberflächenaktive Verbindungen, wie Thioether, heterocyclische Stickstoffverbindungen (z.B. Imidazole, Azaindene) oder auch spektrale Sensibilisatoren (beschrieben z.B. bei F. Hamer "The Cyanine Dyes and Related Compounds", 1964, bzw. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd.

18, S. 431 ff. und Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel III) zugegeben werden, Ersatzweise oder zusätzlich kann eine Reduktionssensibilisierung unter Zugabe von Reduktionsmitteln (Zinn-II-Salze, Amine, Hydrazinderivate, Aminoborane, Silane, Formamidinsulfinsäure) durch Wasserstoff, durch niedrigen pAg (z.B. kleiner 5) und/oder hohen pH (z.B. über 8) durchgeführt werden.

Die fotografischen Emulsionen können Verbindungen zur Verhinderung der Schleierbildung oder zur Stabilisierung der fotografischen Funktion während der Produktion, der Lagerung oder der fotografischen Verarbeitung enthalten.

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), S. 2-58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, gegebenenfalls substituierte Benztriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Geeignet sind auch 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. Geeignet sind auch fluorhaltige Tenside, die z.B. aus GB-PS 1 330 356, 1 524 631 und US-PS 3 666 478 und 3 689 906 bekannt sind.

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

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-naphthoxathia- bzw. -selencarbocyanine und 9-Ethyl-naphthothiaoxa- 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 Apomerocyanine mit einer Rhodanionengruppe.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp; Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder der Pyrazoloazole; Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kupp-

ler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere vom Typ der Benzoylacetanilide und der α -Pivaloylacetanilide. Beispiele für die Kuppler sind in der Literatur zahlreich beschrieben.

Die Kuppler können auch hochmolekular sein, sogenannte Latexkuppler.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise in DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4 080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Die Einarbeitung der Kuppler, der p-Phenylendiaminderivate 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-0 043 037 beschrieben.

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

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, Benzoesäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderivate und Kohlenwasserstoffe.

Beispiele für geeignete Ölbildner sind Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Decylphthalat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat, Tricyclohexylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Tridecylphosphat, Tributyoxyethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Di-2-ethylhexylphenylphosphat, 2-Ethylhexylbenzoat, Dodecylbenzoat, 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat, Diethyldodecanamid, N-N-Tetradecylpyrrolidon, Isostearylalkohol, 2,4-Di-t-amylphenol, Dioctylacetat, Glycerintributyrat, Isostearylactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-t-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropylnaphthalin.

Jede der unterschiedlich sensibilisierten, lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen.

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

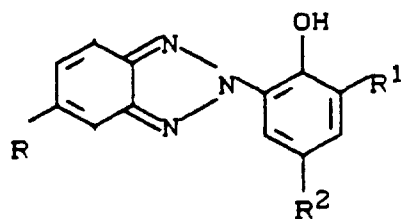
Geeignete Mittel, die auch Scavenger oder EOP-Fänger genannt werden, werden in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel VII, 17 842 (Feb. 1979) und 18 716 (Nov. 1979), Seite 650 sowie in EP-A-0 069 070, 0 098 072, 0 124 877, 0 125 522 beschrieben.

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 Weißstabilisierung sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

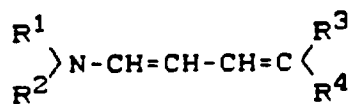
UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A-3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A-3 314 794 und 3 352 681), Benzophenonverbindungen (JP-A-2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A-3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A-4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A-3 700 455).

Besonders geeignete UV-Absorber sollten Licht bis zu 400 nm absorbieren und in ihrer Lichtabsorptionsfähigkeit bei Wellenlängen über 400 nm steil abfallen.

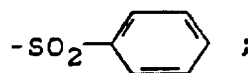
Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind



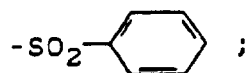
10
 R, R¹ = H; R² = -C₄H₉-t
 R = H; R¹, R² = -C₄H₉-t
 R = H; R¹, R² = -C₅H₁₁-t
 R = H; R¹ = -C₄H₉-s; R² = -C₄H₉-t
 15 R = Cl; R¹ = -C₄H₉-t; R² = -C₄H₉-s
 R = Cl; R¹, R² = -C₄H₉-t
 R = Cl; R¹ = -C₄H₉-t; R² = -CH₂-CH₂-COOC₈H₁₇
 R = H; R = -C₁₂H₂₅-i; R² = -CH₃
 20 R, R¹, R² = -C₄H₉-t



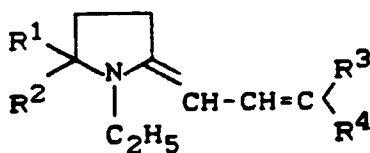
30
 R¹, R² = -C₆H₁₃-n; R³, R⁴ = -CN
 R¹, R² = -C₂H₅; R³ =



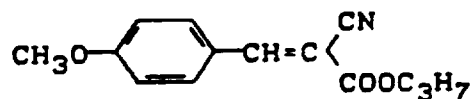
40
 R⁴ = -CO-OC₈H₁₇
 R¹, R² = -C₂H₅; R³ =



50
 R₄ = -COO-C₁₂H₂₅
 R¹, R² = -CH₂=CH-CH₂; R³, R⁴ = -CN



60
 R¹, R² = H; R³ = -CN; R⁴ = -CO-NHC₁₂H₂₅
 R¹, R² = -CH₃; R³ = -CN; R⁴ = -CO-NHC₁₂H₂₅



5

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

10 Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel V, in US-A-2 632 701, 3 269 840 und in GB-A-852 075 und 1 319 763 beschrieben.

Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung die vom Träger am weitesten entfernte Schicht darstellen, können fotografisch inerte

15 Teilchen anorganischer oder organischer Natur enthalten, z.B. als Mattierungsmittel oder als Abstandshalter (DE-A-33 31 542, DE-A-34 24 893, Research Disclosure 17 643, (Dez. 1978), Kapitel XVI).

Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 µm. Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkalilöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilöslichen im allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad aus dem fotografischen Material entfernt werden. Beispiele für geeignete Polymere sind Polymethylmethacrylat, Copolymere aus Acrylsäure und Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

20 Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers (Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole, sterische gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Aminophenole, sterisch gehinderte Amine, Derivate mit veresterten oder verätherten phenolischen Hydroxylgruppen, Metallkomplexe.

Verbindungen, die sowohl eine sterisch gehinderte Amin-Partialstruktur als auch eine sterisch gehinderte Phenol-Partialstruktur in einem Molekül aufweisen (US-A-4 268 593), sind besonders wirksam zur Verhinderung der Beeinträchtigung von gelben Farbbildern als Folge der Entwicklung von Wärme, Feuchtigkeit und Licht. Um die Beeinträchtigung von purpurroten Farbbildern, insbesondere ihre Beeinträchtigung als Folge der Einwirkung von Licht, zu verhindern, sind Spiroindane (JP-A-159 644/81) und Chromane, die durch Hydrochinondiether oder -monoether substituiert sind (JP-A-89 835/80) besonders wirksam.

Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete Härtungsmittel sind z.B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Diacetyl, Cyclopentadion und ähnliche Ketonverbindungen, Bis-(2-chlorethylharnstoff), 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten (US-A-3 288 775, US-A-2 732 303, GB-A-974 723 und GB-A-1 167 207), Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-diacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A-3 635 718, US-A-3 232 763 und GB-A-994 869); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen (US-A-2 732 316 und US-A-2 586 168); Isocyanate (US-A-3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A-3 017 280 und US-A-2 983 611); Säurederivate (US-A-2 725 294 und US-A-2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A-3 100 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A-22 25 230 und DE-A-24 39 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A-24 08 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A-113 929183); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A-43353181); N-Sulfonyloximido-Verbindungen (US-A-4 111 926), Dihydrochinolinverbindungen (US-A-4 013 468), 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze (JP-A-110 762/81), Formamidiniumsalze (EP-A-0 162 308), Verbindungen mit zwei oder mehr N-Acyloximino-Gruppen (US-A-4 052 373), Epoxyverbindungen (US-A-3 091 537), Verbindungen vom Isoxazoltyp (US-A-3 321 313 und US-A-3 543 292); Halogencarboxyaldehyde, wie Mucochlorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

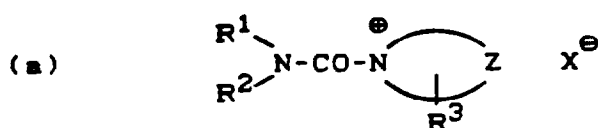
Die Härtung kann in bekannter Weise dadurch bewirkt werden, daß das Härtungsmittel der Gießlösung für die zu härtende Schicht zugesetzt wird, oder dadurch, daß die zu härtende Schicht mit einer Schicht überschichtet wird, die ein diffusionsfähiges Härtungsmittel enthält.

50 Unter den aufgeführten Klassen gibt es langsam wirkende und schnell wirkende Härtungsmittel sowie sogenannte Soforthärter, die besonders vorteilhaft sind. Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beugß, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von 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 Carbamoylpyridinium-

salze, 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.

Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln



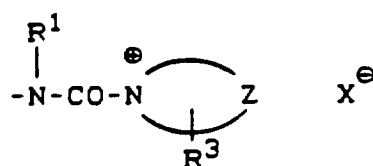
worin

R¹

Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

R²

die gleiche Bedeutung wie R¹ hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



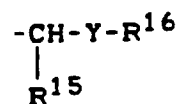
verknüpft ist, oder

R¹ und R²

zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

R³

für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR⁴-COR⁵, -(CH₂)_m-NR⁸R⁹, -(CH₂)_n-CONR¹³R¹⁴ oder -(CH₂)_p



oder ein Brückenglied oder eine direkte Bindung an eine Polymerkette steht, wobei

R⁴, R⁶, R⁷, R⁹, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁷, R¹⁸, und R¹⁹

Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

R⁵

Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR⁶R⁷,

R⁸

-COR¹⁰

R¹⁰

NR¹¹R¹²

R¹¹

C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R¹²

Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R¹³

Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R¹⁶

Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, -COR¹⁸ oder -CONHR¹⁹,

m

eine Zahl 1 bis 3

n eine Zahl 0 bis 3

p eine Zahl 2 bis 3 und

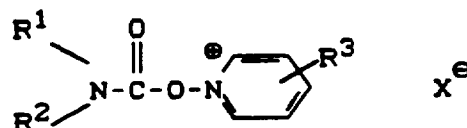
5 Y O oder NR¹⁷ bedeuten oder

R¹³ und R¹⁴ gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

10 Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

15 X[⊖] ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

20 (b)



30 worin

R¹, R², R³ und X[⊖] die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen.

35 Es gibt diffusionsfähige Härtungsmittel, die auf alle Schichten innerhalb eines Schichtverbandes in gleicher Weise härtend wirken. Es gibt aber auch schichtbegrenzt wirkende, nicht diffundierende, niedermolekulare und hochmolekulare Härter. Mit ihnen kann man einzelnen Schichten, z.B. die Schutzschicht besonders stark vernetzen. Dies ist wichtig, wenn man die Silberhalogenid-Schicht wegen der Silberdeckkrafterhöhung wenig härtet und mit der Schutzschicht die mechanischen Eigenschaften verbessern muß (EP-A-0 114 699).

40 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-N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z.B. Wasserstoffperoxid.

45 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.

50 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.

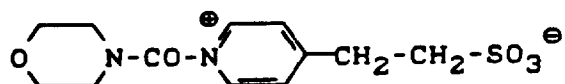
Beispiel 1

55 Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier 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 Emulsionen waren mit 0,8 g Butylbenzotriazol/100 g AgNO₃ stabilisiert. Vor dem Beguß wurden

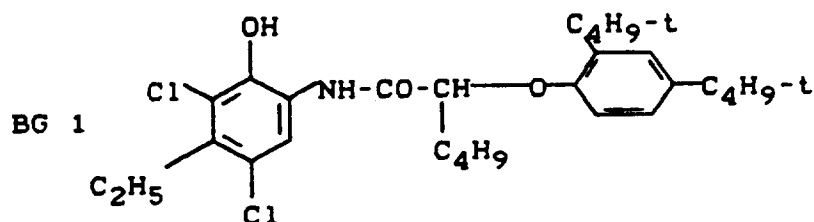
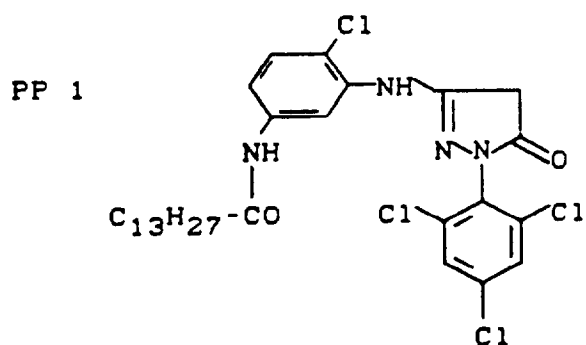
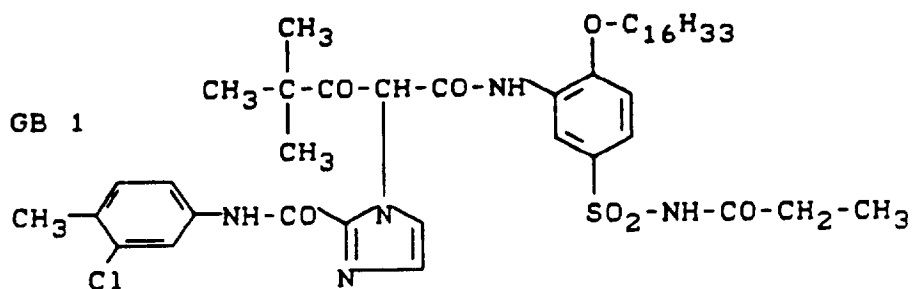
alle Gießlösungen auf pH 5,5 eingestellt.

Schichtaufbau 1 (Vergleich)

- 5 1. Schicht (Substratschicht):
0,3 g Gelatine
- 10 2. Schicht (blauempfindliche Schicht)
0,09 g AgNO₃ einer spektral blau sensibilisierten AgCl_{0,994}Br_{0,005}I_{0,001}-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm
1,42 g Gelatine
0,95 g Gelbkuppler GB 1
1,0 g Trikresylphosphat
- 15 3. Schicht (Zwischenschicht)
1,1 g Gelatine
0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon
0,06 g Dibutylphthalat
- 20 4. Schicht (grünempfindliche Schicht):
0,62 g AgNO₃ einer spektral grün sensibilisierten AgCl_{0,995}Br_{0,005}-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm,
1,20 g Gelatine,
0,41 g Purpurkuppler PP 1
25 0,35 g Dibutylphthalat,
0,25 g Trikresylphosphat
- 30 5. Schicht (V-Schutzschicht)
1,3 g Gelatine
0,56 g UV-Absorber der Formel
- Oc1cc(ccc1N2C3=CC=CC=C3N=C2)c4ccccc4C5CCCCC5
- 40 0,3 g Trikresylphosphat
- 45 6. Schicht (rotempfindliche Schicht) 0,054 g AgNO₃ einer spektral rot sensibilisierten AgCl_{0,993}Br_{0,007} Emulsion mittlerer Korndurchmesser 0,55 µm,
0,85 g Gelatine
0,38 g Blaugrünkuppler BG 1
0,38 g Trikresylphosphat
- 50 7. Schicht (UV-Schutzschicht)
0,60 g Gelatine
0,2 g UV-Absorber (wie in der 5. Schicht)
0,1 g Trikresylphosphat
- 55 8. Schicht (Härtereschicht)
0,9 g Gelatine
0,2 g Härtungsmittel der Formel



Verwendete Farbkuppler:



Schichtaufbau B (Vergleich)

Wie Schichtaufbau 1A, jedoch
Zusatz von 0,10 g Phenidon/m² zur 2. Schicht, 0,08 g Phenidon/m² zur 4. Schicht, und 0,07 g Phenidon zur 6. Schicht

Schichtaufbau C (erfindungsgemäß)

Wie Schichtaufbau A, jedoch
in der 2. Schicht 0,95 g GB 1 und 0,5 g E 6 zusammen in TKP emulgiert;
in der 4. Schicht 0,41 g PP 1 und 0,28 g E 6 zusammen in TKP emulgiert
in der 6. Schicht 0,38 g BG 1 und 0,30 g E 6 zusammen in TKP emulgiert.

Schichtaufbau D (erfindungsmäßig)

Wie Schichtaufbau C, jedoch zusätzlich die in Schichtaufbau B genannten Mengen an Phenidon zur 2., 4. und 6. Schicht.

Schichtaufbau E (erfindungsgemäß)

Wie Schichtaufbau C, jedoch gleiche Menge E 2 statt E 6; E 2 wurde getrennt vom Farbkuppler in TKP emulgiert.

Schichtaufbau F (erfindungsgemäß)

Wie Schichtaufbau E, jedoch mit Zusatz der bei Schichtaufbau B genannten Mengen an Phenidon in der 2., 4. und 6. Schicht.

Die so hergestellten Schichtaufbauten A bis F wurden in einem Sensitometer hinter einem Graustufenkeil bildmäßig 1/100 s belichtet und mit den nachfolgenden Bändern verarbeitet:

Verstärkerbad I

Entwickler-Verstärkerlösung		
Polyglykol P 400	22	ml
Diethyl-hydroxylamin (85 gew.-%ig)	6	ml
Farbentwickler CD 3	10	g
Kaliumsulfid	0,33	g
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	0,14	g
Kaliumhydrogencarbonat	5	g
Kaliumcarbonat	22	g
Kaliumhydroxid	8	g
Dodecylbenzolsulfonat	0,02	g
Wasserstoffperoxid 35 gew.-%ig	10	ml

mit Wasser auf 1000 ml auffüllen; pH 10,6

Da der Farbentwickler mit dem Wasserstoffperoxid bereits in der Lösung langsam reagiert, wurde diese Lösung kurz vor Gebrauch frisch angesetzt.

Verstärkerbad II

Wäßriges Wasserstoffperoxid 0,5 gew.-%ig mit KOH auf pH 10,6 stellen, dann Zusatz von 0,5 g Phenidon auf 1000 ml

Verstärkerbad III

Wie Verstärkerbad II, aber ohne Phenidon.

Fixierlösung

Ammoniumthiosulfat	50	g
Natriumsulfid	5	g
Natriumhydrogensulfid	2	g

mit Wasser auf 1000 ml auffüllen; pH 6,0

Verarbeitung der Proben A bis F:

5

Verstärkerbad:	35° C	20 sec
Fixierbad :	23° C	20 sec
Wässerung :	23° C	60 sec

10 Da die Menge des entwickelten Silbers bei allen Proben und allen Verarbeitungen nur sehr gering war, wurde auf eine Bleichstufe verzichtet.

Die Farbdichtekurven der so verarbeiteten Proben A bis F wurden hinter Blau-, Grün- und Rotfilter gemessen; die sensitometrischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

15 Wie man aus dieser Tabelle entnehmen kann, erhält man mit dem phenidonfreien, farbentwicklerfreien, umweltfreundlichen Verstärkerbad III brauchbare sensitometrische Daten (d.h. solche wie beim Vergleichsbad I) nur mit den erfindungsgemäßen Schichtaufbauten D und F; dagegen erhält man mit dem phenidonthaltigen, farbentwicklerfreien, umweltfreundlichen Bad brauchbare sensitometrische Daten außerdem auch noch bei den erfindungsgemäßen (phenidonfreien) Schichtaufbauten C und E.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Probe	Verstärkerbad	Schichtaufbau	D _{min}			D _{max}			E _{rel}			log (I.T)	
			gb	pp	bg	gb	pp	bg	gb	pp	bg		
1	I	A	0,15	0,10	0,09	2,72	2,68	2,55	24,0	23,8	24,3		
2		B	0,16	0,11	0,11	2,76	2,70	2,52	24,2	24,0	24,1		
3		C	0,19	0,20	0,22	2,78	2,73	2,56	24,3	23,9	23,8		
4		D	0,20	0,22	0,21	2,64	2,62	2,48	24,0	24,0	23,9		
5		E	0,17	0,18	0,16	2,79	2,80	2,62	24,3	24,1	23,9		
6		F	0,19	0,18	0,17	2,58	2,60	2,50	23,6	23,5	23,2		
7	II	A	0,07	0,09	0,09	0,20	0,22	0,21	-	-	-		
8		B	0,09	0,10	0,12	0,24	0,25	0,24	-	-	-		
9		C	0,16	0,15	0,15	2,65	2,64	2,60	23,8	23,3	23,6		
10		D	0,17	0,16	0,15	2,83	2,78	2,69	23,2	23,3	23,4		
11		E	0,14	0,15	0,14	2,70	2,64	2,54	23,9	23,8	23,6		
12		F	0,16	0,16	0,15	2,88	2,82	2,70	24,4	24,3	24,1		
13	III	A	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-		
14		B	0,08	0,10	0,11	0,15	0,15	0,16	-	-	-		
15		C	0,03	0,03	0,04	0,50	0,48	0,49	-	-	-		
16		D	0,16	0,14	0,15	2,68	2,58	2,54	23,8	23,4	23,6		
17		E	0,04	0,05	0,02	0,54	0,53	0,52	-	-	-		
18		F	0,18	0,12	0,13	2,74	2,72	2,63	24,3	24,6	24,0		

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer rot empfindlichen, wenigstens einen

Blaugrünkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht sowie üblichen Zwischen- und Schutzschichten, dadurch gekennzeichnet, daß der Silberhalogenidauftrag aller lichtempfindlichen Schichten, angegeben als AgNO_3 , nicht mehr als $0,3 \text{ g/m}^2$ beträgt und die farbkupplerhaltigen Schichten in hydrophoben Öltröpfchen gelöst wenigstens eine p-Phenylendiaminverbindung mit einer primären Aminogruppe und wenigstens einem Ballastrest oder einen Latex enthalten, der mit einer p-Phenylendiaminverbindung beladen ist.

2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in wenigstens einer lichtempfindlichen Schicht als Emulsion eine Silberchloridbromidemulsion mit 0,05 bis 3 Mol-% Silberbromid verwendet wird.
3. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, bei dem wenigstens 50 % des Silberbromids sich an der Oberfläche der Silberhalogenidkörner befinden.
4. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Silberbromidgehalt 0,2 bis 2 Mol-% beträgt und die Silberhalogenidemulsion iodidfrei ist.
5. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionen aller lichtempfindlichen Schichten AgClBr-Emulsionen mit 0,05 bis 3 Mol-% Silberbromid sind.
6. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bromidanteile an den Silberchlorbromiden der einzelnen lichtempfindlichen Schichten unterschiedlich sind.
7. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Silberhalogenidauftrag, angegeben als AgNO_3 , 0,05 bis $0,2 \text{ g/m}^2$ beträgt.
8. Farbfotografisches Entwicklungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß ein bildmäßig belichtetes Material nach Anspruch 1 einer Verstärkung mit H_2O_2 in Gegenwart einer Schwarz-Weiß-Entwicklersubstanz unterworfen wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem kein Bleichen erfolgt.

Claims

1. A colour photographic recording material comprising at least one blue-sensitive silver halide emulsion layer containing at least one yellow coupler, at least one green-sensitive silver halide emulsion layer containing at least one magenta coupler and at least one red-sensitive silver halide emulsion layer containing at least one cyan coupler and typical intermediate and protective layers, characterized in that the silver halide coating of all the photosensitive layers, expressed as AgNO_3 , amounts to no more than 0.3 g/m^2 and the colour-coupler-containing layers contain at least one p-phenylenediamine compound containing at least one primary amino group and at least one ballast group or a latex charged with a p-phenylenediamine compound dissolved in hydrophobic oil droplets.
2. A colour photographic recording material as claimed in claim 1, characterized in that a silver chloride bromide emulsion containing 0.05 to 3 mole-% of silver bromide is used as the emulsion in at least one photosensitive layer.
3. A colour photographic recording material as claimed in claim 2, in which at least 50% of the silver bromide is present at the surface of the silver halide crystals.
4. A colour photographic recording material as claimed in claim 2, characterized in that the silver bromide content is from 0.2 to 2 mole-% and the silver halide emulsion is iodide-free.
5. A colour photographic recording material as claimed in claim 1, characterized in that the emulsions of all the photosensitive layers are AgClBr emulsions containing 0.05 to 3 mole-% of silver bromide.
6. A colour photographic recording material as claimed in claim 4, characterized in that the bromide contents of the silver chlorobromides of the individual photosensitive layers are different.
7. A colour photographic recording material as claimed in claim 1, characterized in that the silver halide coating, expressed as AgNO_3 , amounts to between 0.05 and 0.2 g/m^2 .

8. A colour photographic development process, characterized in that an exposed material according to claim 1 is subjected to intensification with H_2O_2 in the presence of a black-and-white developer substance.
9. A process as claimed in claim 8, in which there is no bleaching step.

5

Revendications

1. Matériau d'enregistrement et de reproduction de photographie en couleurs, comportant au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au bleu contenant au moins un coupleur pour jaune, au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au vert contenant au moins un coupleur pour pourpre et au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au rouge contenant au moins un coupleur pour bleu-vert, ainsi que les couches intermédiaires et protectrices usuelles, matériau caractérisé en ce que la quantité d'halogénure d'argent appliquée dans toutes les couches photosensibles, indiquée en $AgNO_3$, n'excède pas $0,3 \text{ g/m}^2$ et les couches contenant des coupleurs chromogènes, dissoutes dans des gouttelettes d'huile hydrophobe, contiennent au moins une p-phénylènediamine comportant un groupe amino primaire et au moins un reste inerte de charge ou un latex, qui est chargé d'une p-phénylènediamine.
2. Matériau pour reproduction à enregistrement de photographie en couleurs selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise dans au moins une couche photosensible, à titre d'émulsion, une émulsion de chlorure-bromure d'argent comportant 0,05 à 3 mol % de bromure d'argent.
3. Matériau d'enregistrement et de reproduction de photographie en couleurs selon la revendication 2, dans lequel au moins 50 % du bromure d'argent se trouvent à la surface des grains d'halogénure d'argent.
4. Matériau d'enregistrement et de reproduction de photographie en couleurs selon la revendication 2, caractérisé en ce que la teneur en bromure d'argent est de 0,2 à 2 mol % et l'émulsion d'halogénure d'argent est dépourvue d'iodure.
5. Matériau d'enregistrement et de reproduction de photographie en couleur selon la revendication 1, caractérisé en ce que les émulsions de toutes les couches photosensibles sont des émulsions de $AgClBr$ comportant 0,05 à 3 mol % de bromure d'argent.
6. Matériau d'enregistrement et de reproduction de photographie en couleurs selon la revendication 4, caractérisé en ce que les proportions de bromure des chlorures-bromures d'argent des diverses couches photosensibles sont différentes (d'une couche à l'autre).
7. Matériau d'enregistrement et de reproduction de photographie en couleurs selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité d'halogénure d'argent appliquée, indiquée en $AgNO_3$, est de 0,05 à $0,2 \text{ g/m}^2$.
8. Procédé de développement de photographie en couleurs, caractérisé en ce qu'on soumet un matériau selon la revendication 1, exposé pour formation d'image, à un renforcement par H_2O_2 en présence d'une substance de développement en noir et blanc.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel il n'y a pas de blanchiment.

45

50

55