

19



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 262 567

A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **87113873.1**

51

Int. Cl.4: **G03C 7/26 , G03C 7/32**

22 Anmeldetag: **23.09.87**

30 Priorität: **03.10.86 DE 3633713**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.04.88 Patentblatt 88/14

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

71

Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1(DE)

72

Erfinder: **Matejec, Reinhart**
Hegelstrasse 25
D-5090 Leverkusen 1(DE)

54 **Farbfotografischer Negativ-Film.**

57 Die Empfindlichkeit farbfotografischer Negativfilme läßt sich ohne Verlust an Farbqualität und Schärfe steigern, wenn auf der dem Objekt zugewandten Seite des Films als oberste lichtempfindliche, Farbdichte liefernde Schicht zusätzlich wenigstens eine panchromatisch sensibilisierte, hochempfindliche und -schwarzkuppelnde Schicht angebracht ist, und das Negativmaterial soviel DIR-Kuppler enthält, daß sich ein Interimage-Effekt von $\geq 10\%$ im Gelb-, $\geq 25\%$ im Purpur- und $\geq 15\%$ im Blaugrünbereich ergibt.

EP 0 262 567 A2

Farbfotografischer Negativ-Film

Die Erfindung betrifft einen farbfotografischen Negativfilm mit verbesserter Empfindlichkeit bei unverändert guter Farbqualität.

Es ist bekannt, hochempfindliche, farbfotografische Negativfilme dadurch herzustellen, daß man die jeweils für die Spektralbereiche Blau, Grün und Rot sensibilisierten lichtempfindlichen Emulsionsschichten als Doppel- oder Tripelschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit auslegt, wobei man den Schichtaufbau konventionell - auf den Träger folgen die rot empfindlichen Schichten, die grün empfindlichen Schichten, eine Gelbfilterschicht und die blau empfindlichen Schichten - oder in anderer Weise, z.B. alternierend, wobei die höchst rot empfindliche Schicht zwischen den grün empfindlichen Schichten angeordnet ist, ausführt.

Es ist weiterhin aus DE-AS 1 547 707 bekannt, farbfotografisches Negativmaterial mit einer panchromatisch sensibilisierten, neutral grau kopierenden Silberhalogenidemulsionsschicht, die über den farbempfindlichen Schichten angeordnet ist und die eine größere Empfindlichkeit aufweist als die farbempfindlichen Schichten, zu versehen.

Mit diesem Material wird eine Steigerung der Empfindlichkeit des Negativmaterials erreicht, allerdings auf Kosten einer Verschlechterung der Farbqualität, insbesondere bei Unterbelichtung.

Aufgabe der Erfindung ist es, mit Hilfe einer panchromatisch sensibilisierten, neutral grau kuppelnden Schicht zwar die Gesamtempfindlichkeit eines farbfotografischen Negativmaterials zu verbessern, gleichzeitig aber durch geeignete Maßnahmen dafür zu sorgen, daß dadurch eine Verschlechterung der Farbqualität vermieden oder wenigstens möglichst gering gehalten wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Negativmaterial soviel DIR-Kuppler enthält, daß sich ein Interimage-Effekt (IIE) von $\geq 10\%$ im Gelb-, $\geq 25\%$ im Purpur- und $\geq 15\%$ im Blaugrünbereich ergibt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein farbfotografischer Negativfilm mit wenigstens einer gelbkuppelnden blauempfindlichen, wenigstens einer purpurkuppelnden grünempfindlichen, wenigstens einer blaugrünkuppelnden rot empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer als oberste lichtempfindliche Schicht angebrachten panchromatisch sensibilisierten schwarzkuppelnden Schicht, deren Empfindlichkeit wenigstens 3 DIN größer ist als die jeweils höchst empfindlichen blau-, grün oder rot empfindlichen Schichten, gemessen jeweils als Einzelschicht gegen Weißlicht, sowie weiteren üblichen Filter-, Trenn-, Schutz- und Hilfsschichten auf einem transparenten Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß der Negativfilm soviel DIR-Kuppler enthält, daß sich ein IIE von $\geq 10\%$ im Gelb-, $\geq 25\%$ im Purpur- und $\geq 15\%$ im Blaugrünbereich ergeben.

Gemessen wird der IIE (T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4. Auflage, Mc Millan Co. N.Y. (1977) S. 574 und 614) als prozentuale Aufteilung der Farbgradation bei Farbauszugsbelichtung mit Licht des entsprechenden Spektralbereichs in Relation zu derjenigen Farbgradation, die sich bei Belichtung mit weißem Licht einstellt.

Vorzugsweise befindet sich kein DIR-Kuppler in der panchromatisch sensibilisierten Schicht.

Sind mehrere lichtempfindliche Farbschichten für den gleichen Spektralbereich vorhanden, ist der DIR-Kuppler vorzugsweise in den niedriger empfindlichen Schichten. Zusätzlich kann DIR-Kuppler auch in der hochempfindlichen Farbschicht vorhanden sein, allerdings soll die Kupplungsgeschwindigkeit des DIR-Kupplers in der hochempfindlichen Farbschicht vorzugsweise um den Faktor 1,5 bis 25 kleiner sein als die der Farbkuppler dieser Schicht.

DIR-Kuppler können auch in Trenn-, Filter- oder sonstigen Hilfsschichten enthalten sein.

Insgesamt werden solche DIR-Kuppler bevorzugt, deren Inhibitoren eine "Diffusibility" gemäß EP-OS 101 621 von $> 0,4$ aufweisen.

Bevorzugte DIR-Kuppler entsprechen der Formel

$A-(X)_r-(Y)_m$

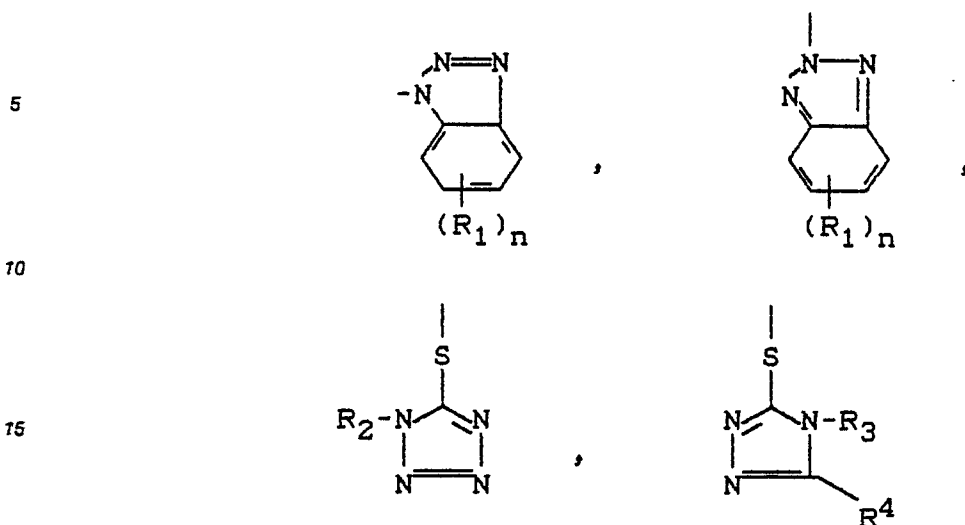
wobei A einen Kupplerrest,

X ein Zwischenglied,

r 0, 1 oder 2,

m 1 oder 2 und

Y einen mit einem Farbentwickleroxidaionsprodukt abspaltbaren Rest der Formeln



bedeuten, worin

R_1 für Alkyl, Alkoxy, Acylamino, Halogen, Alkoxycarbonyl, Thiazolidinylidenamino, Aryloxycarbonyl, Acyloxy, Carbamoyl, N-Alkylcarbamoyl, N,N-Dialkylcarbamoyl, Nitro, Amino, N-Arylcarbamoyloxy, Sulphamoyl, N-Alkylcarbamoyloxy, Hydroxy, Alkoxycarbonylamino, Alkylthio, Arylthio, Aryl, Cyano, Alkylsulfonyl oder Aryloxycarbonylamino oder einen Heterocyclus,

n 1 oder 2,

R_2 für Alkyl, Aryl oder einen Heterocyclus,

R_3 für Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder einen Heterocyclus und

R_4 für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Halogen, Acylamino, Alkoxycarbonylamino, Aryloxycarbonylamino, Alkylthio oder Amino oder einen Heterocyclus stehen.

Alkyl R_1 bis R_4 bedeutet insbesondere unsubstituiertes oder substituiertes geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, wobei als Substituenten Halogen, Nitro, Cyano, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkoxycarbonyl, Aryloxycarbonyl, Sulphamoyl, Carbamoyl, Hydroxy, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkylthio oder Arylthio in Frage kommen.

Aryl R_1 bis R_4 ist insbesondere gegebenenfalls durch Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Halogen, Nitro, Amino, Sulphamoyl, Hydroxy, Carbamoyl, Aryloxycarbonylamino, Alkoxycarbonylamino, Acylamino, Cyano oder Ureido substituiertes Phenyl.

Heterocyclen R_1 bis R_4 sind insbesondere 5-oder 6-gliedrige Ringe, die gegebenenfalls auch kondensiert, insbesondere benzokondensiert und entsprechend Aryl substituiert sein können. Beispiele für Heterocyclen sind: Pyridyl, Chinolyl, Furyl, Benzothiazolyl, Oxazolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Triazolyl, Benzotriazolyl oder Oxazinyl.

Ist die Gruppe Y über ein Zwischenglied X an die kuppelnde Position von A gebunden, wird zunächst unter dem Einfluß des Entwickleroxidsproduktes die Gruppe -X-Y abgespalten, die nach einer kontrollierten Verzögerung den Inhibitorrest Y freigibt. DIR-Kuppler, bei denen 1 0 bedeutet, sind besonders bevorzugt.

Spezifische DIR-Kupplerbeispiele sind:

5

10

15

20

25

30

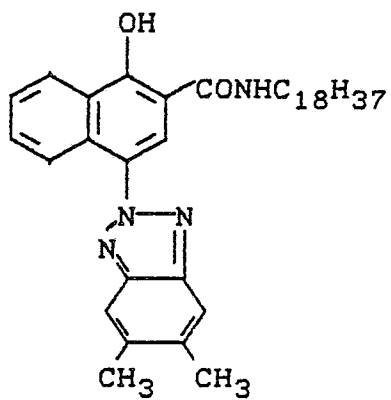
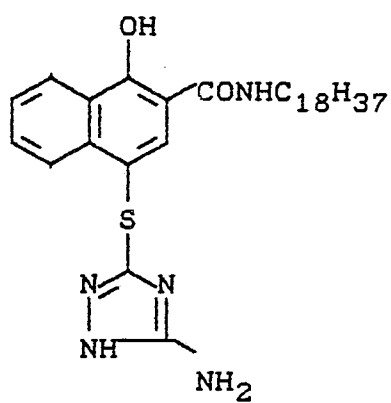
35

40

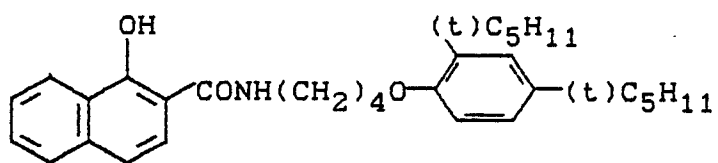
45

50

55



5

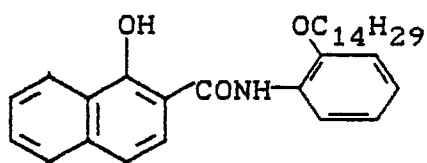


10

15

NO₂

20

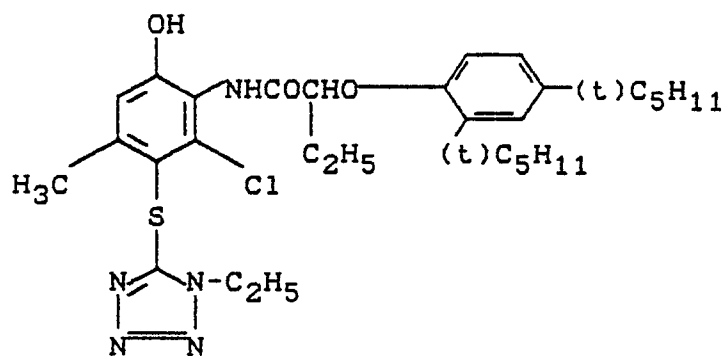


25

30

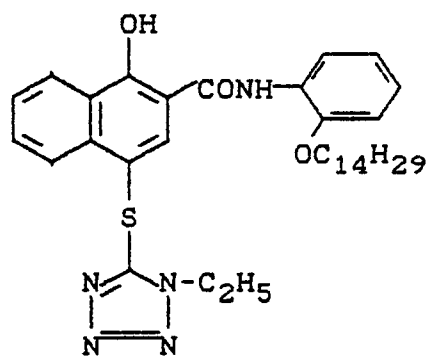
NO₂(i)C₃H₇

35



40

45



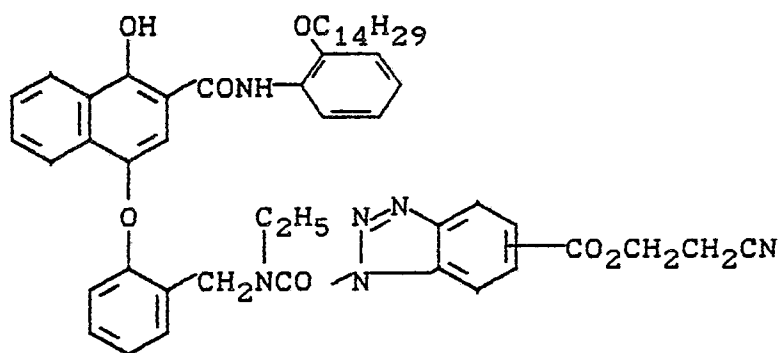
50

55

5

10

15

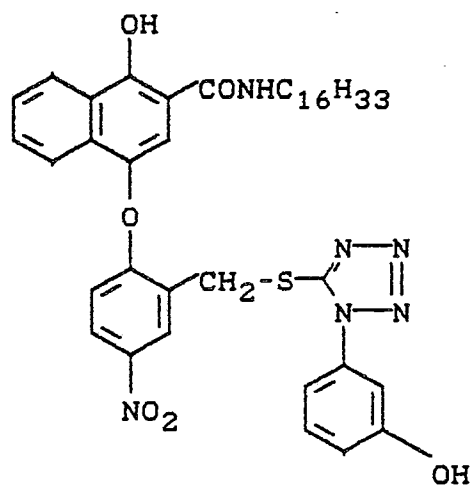


20

25

30

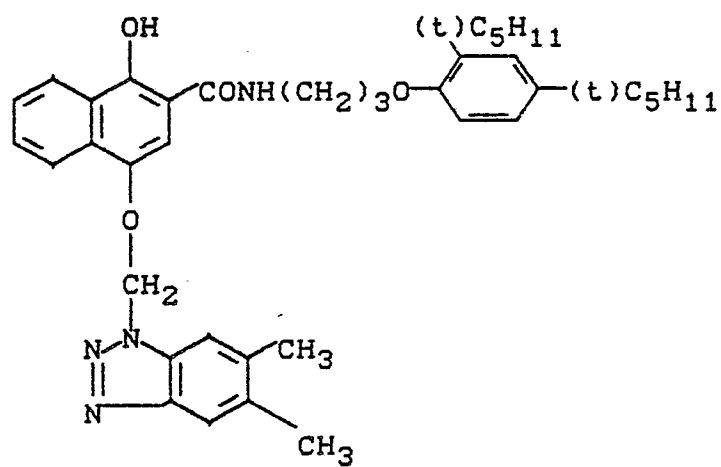
35



40

45

50



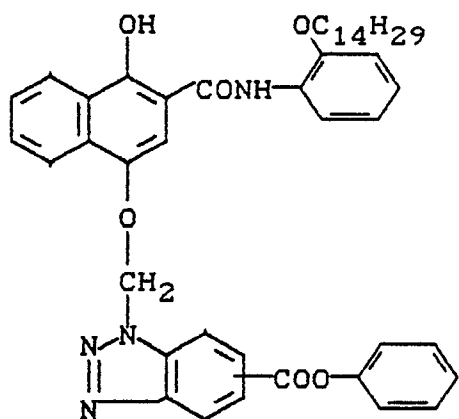
55

5

10

15

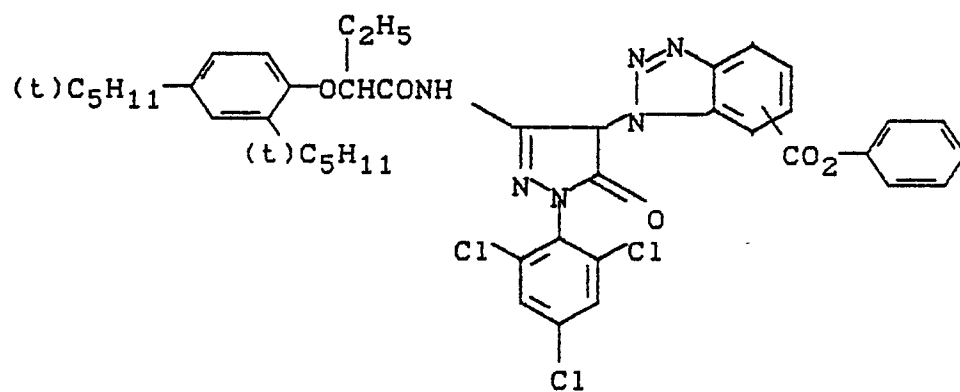
20



25

30

35

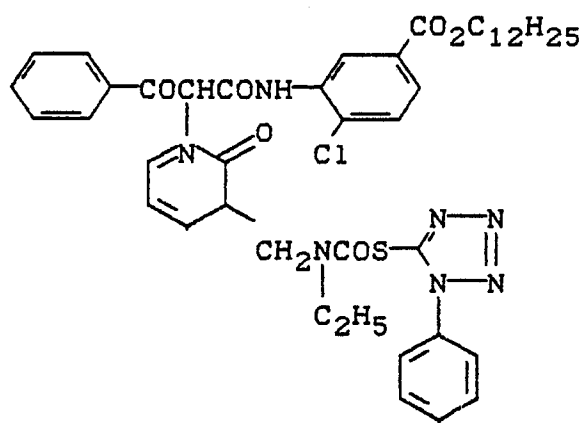


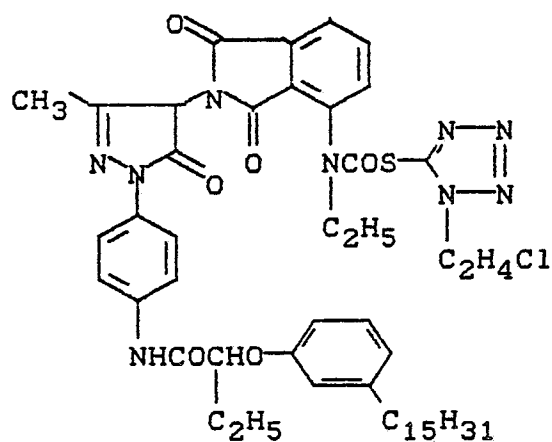
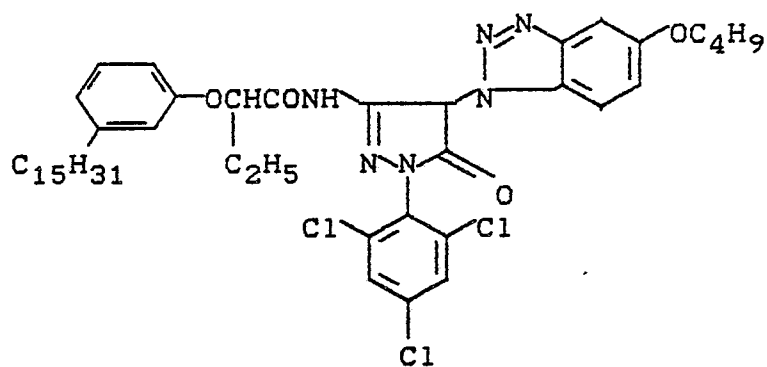
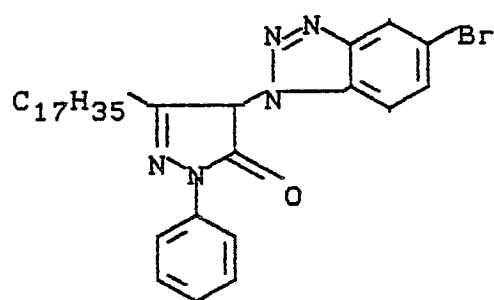
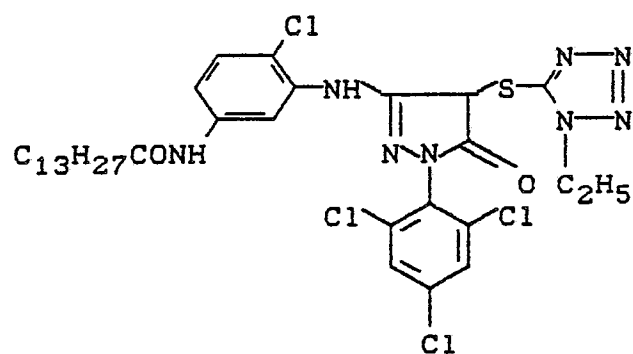
40

45

50

55





5

10

15

20

25

30

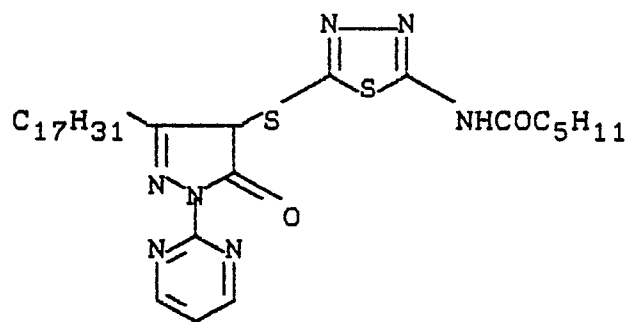
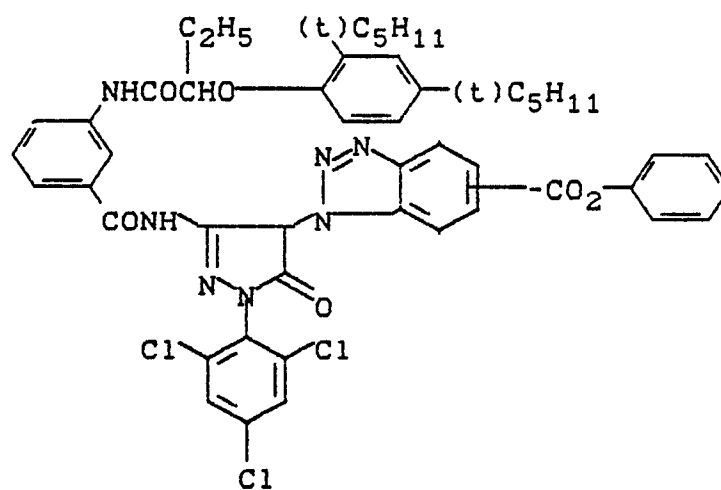
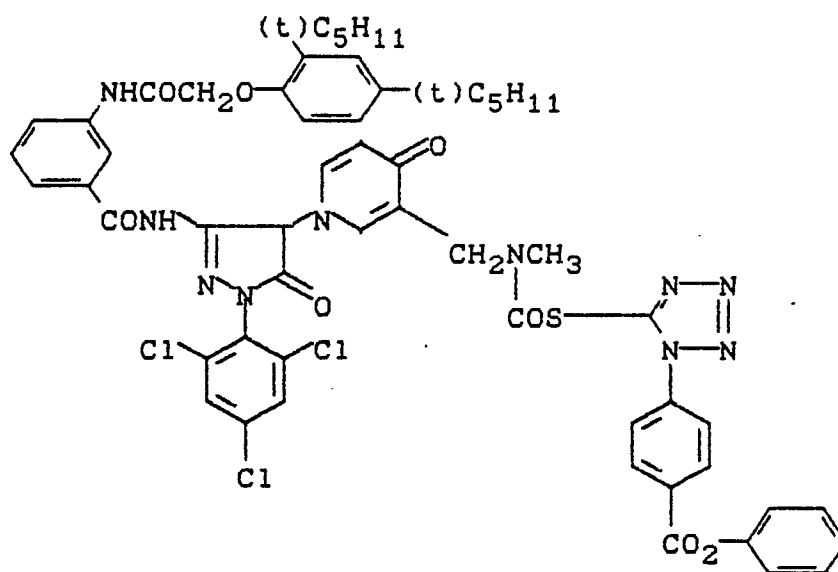
35

40

45

50

55

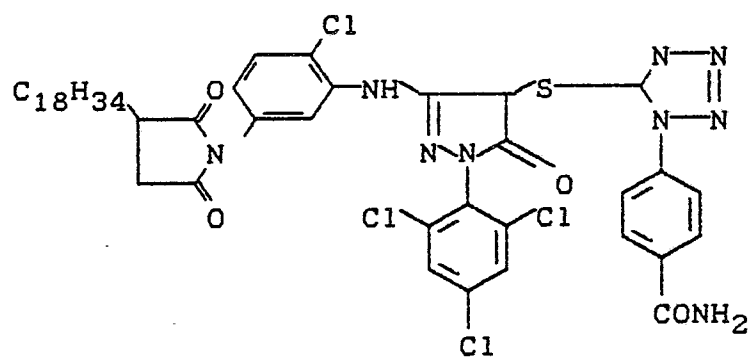


5

10

15

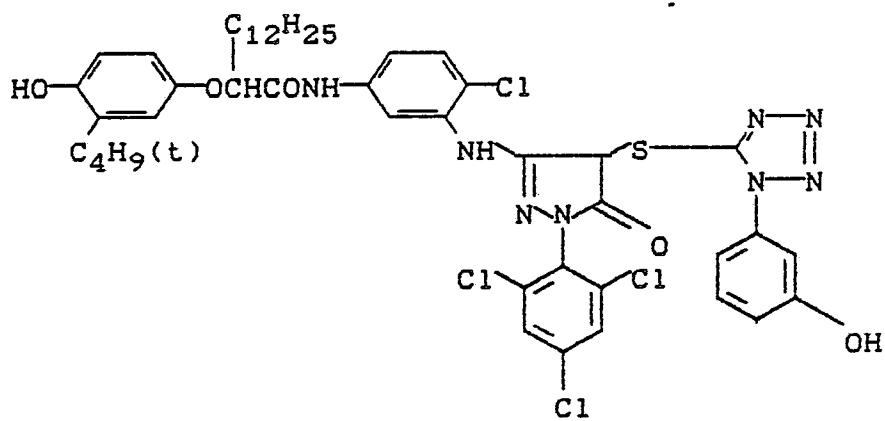
20



25

30

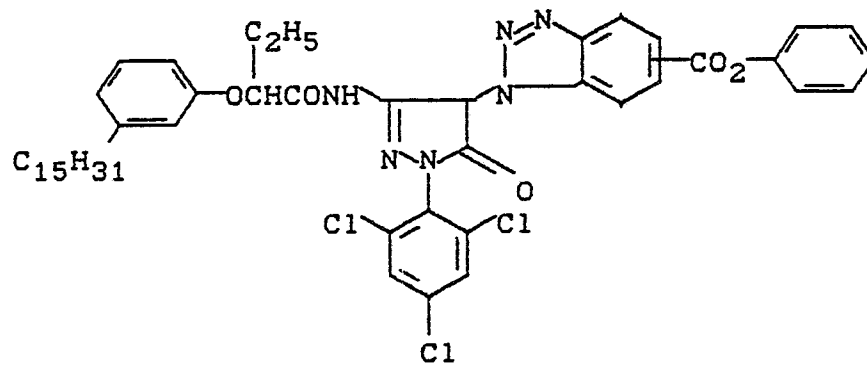
35



40

45

50



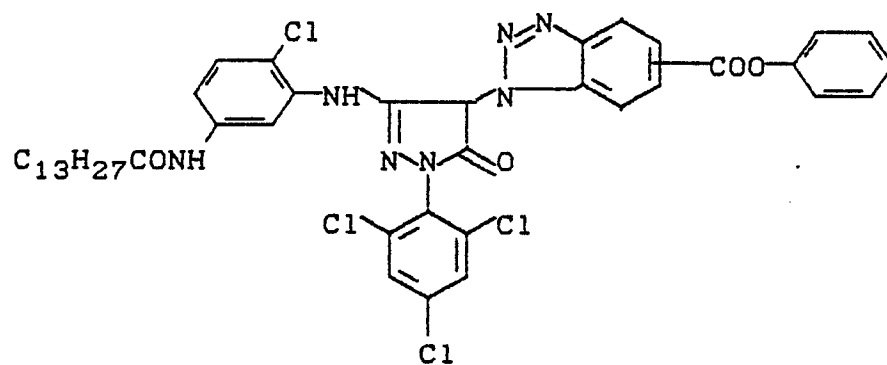
55

5

10

15

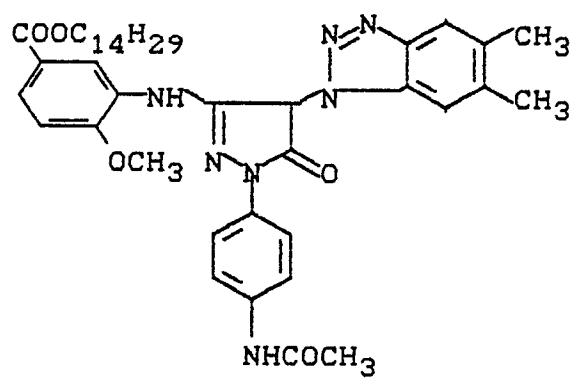
20



25

30

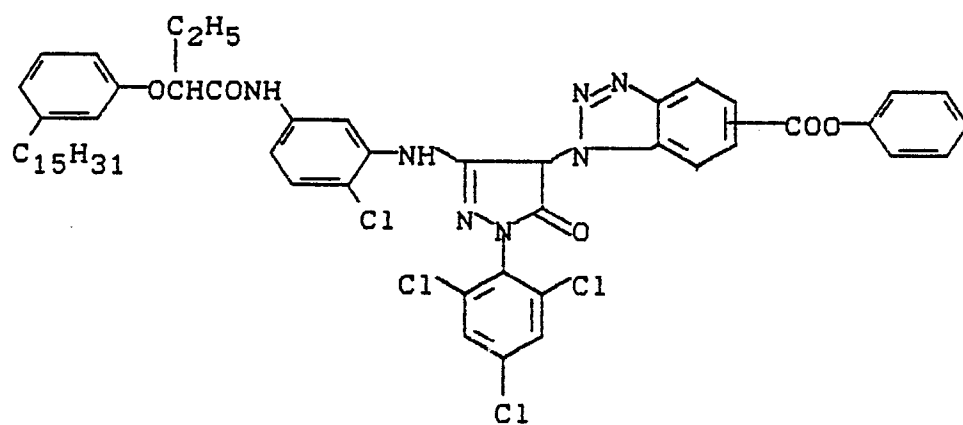
35



40

45

50



55

5

10

15

20

25

30

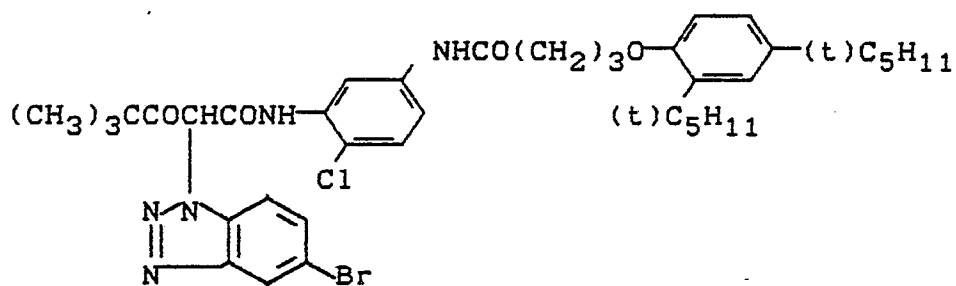
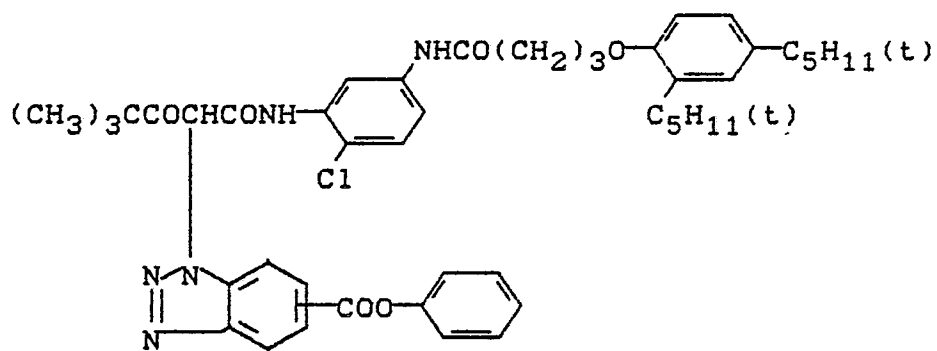
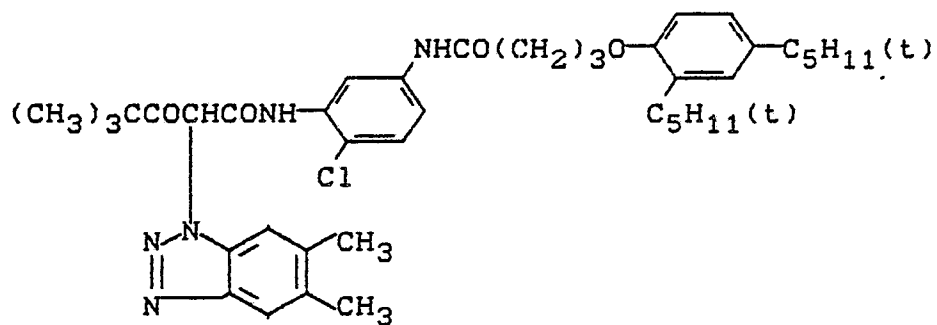
35

40

45

50

55



5

10

15

20

25

30

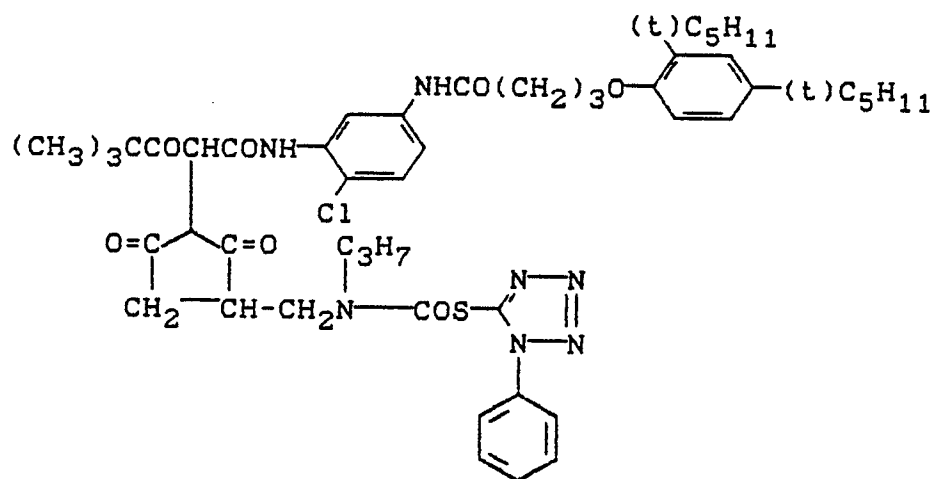
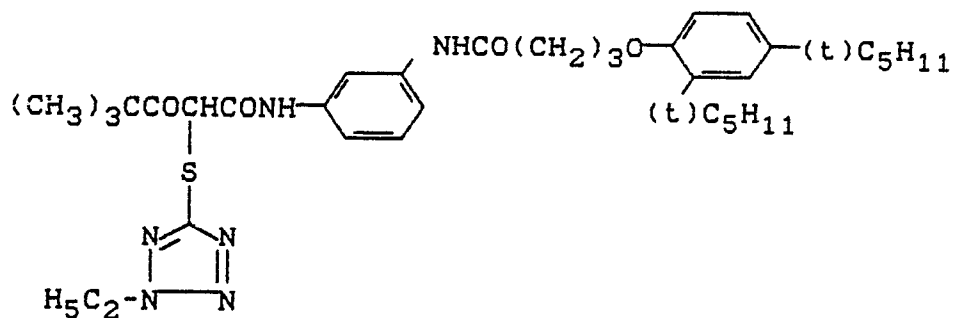
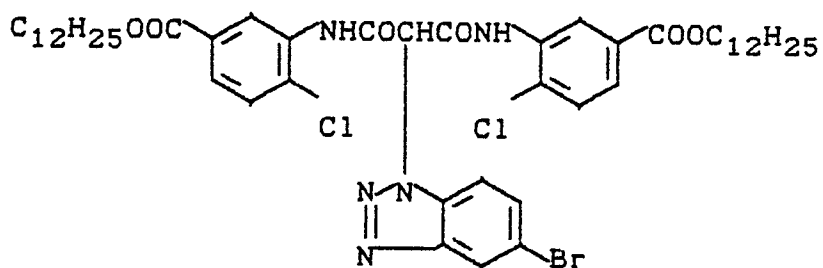
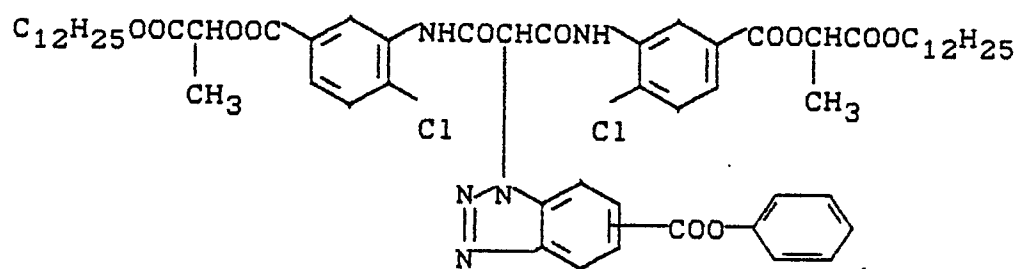
35

40

45

50

55



5

10

15

20

25

30

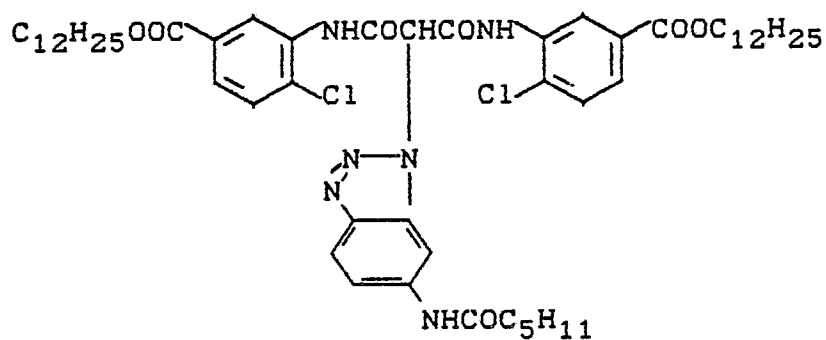
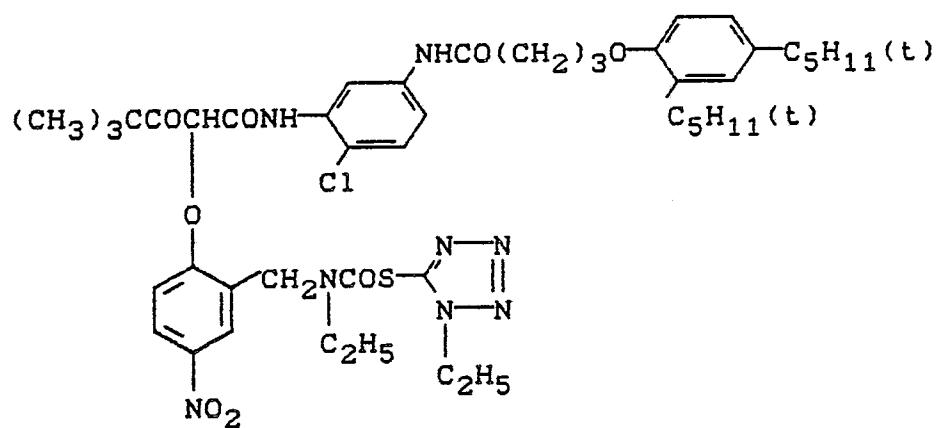
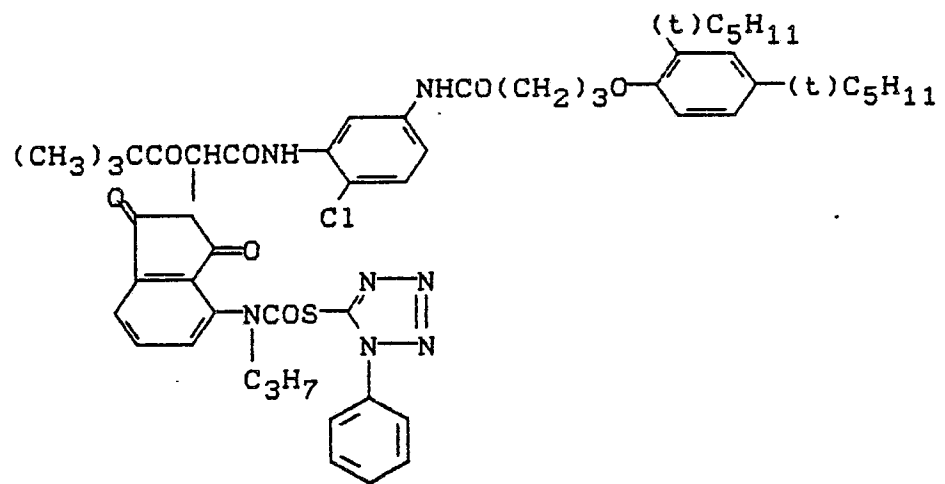
35

40

45

50

55



5

10

15

20

25

30

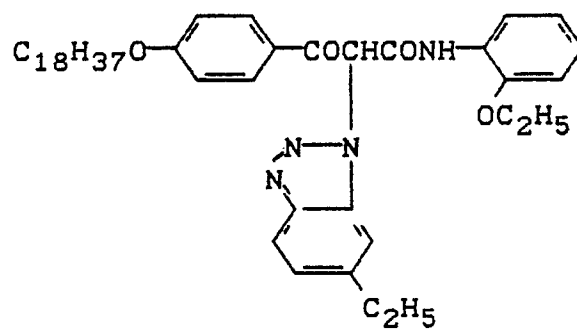
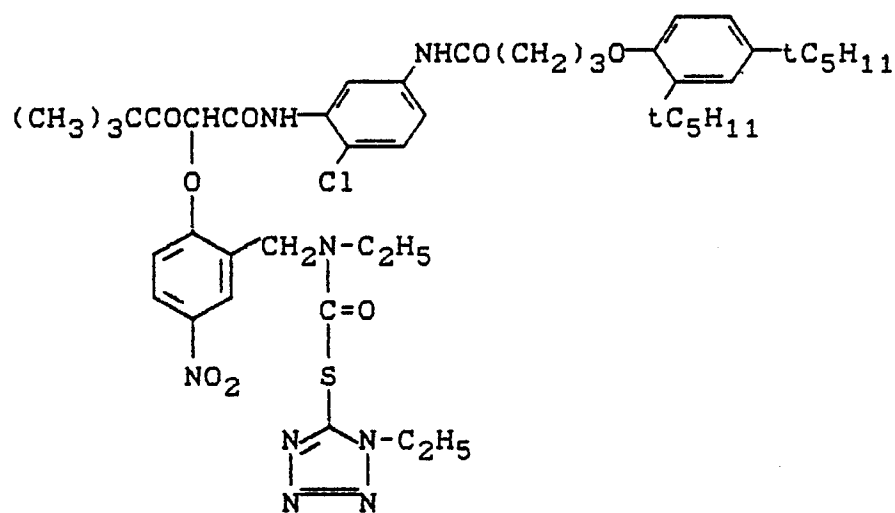
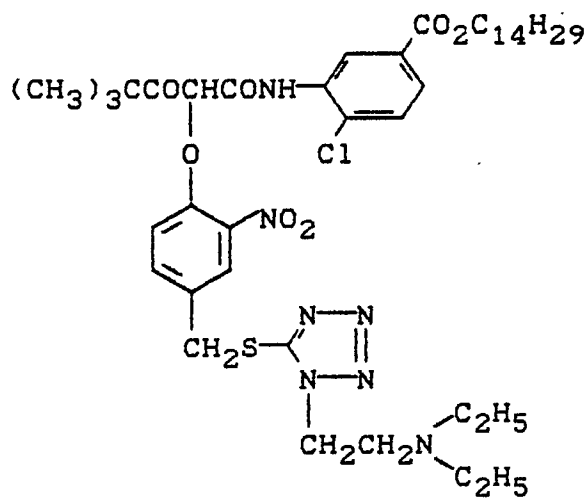
35

40

45

50

55

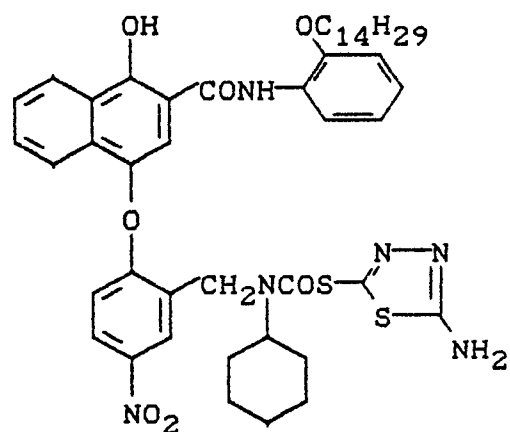




5

10

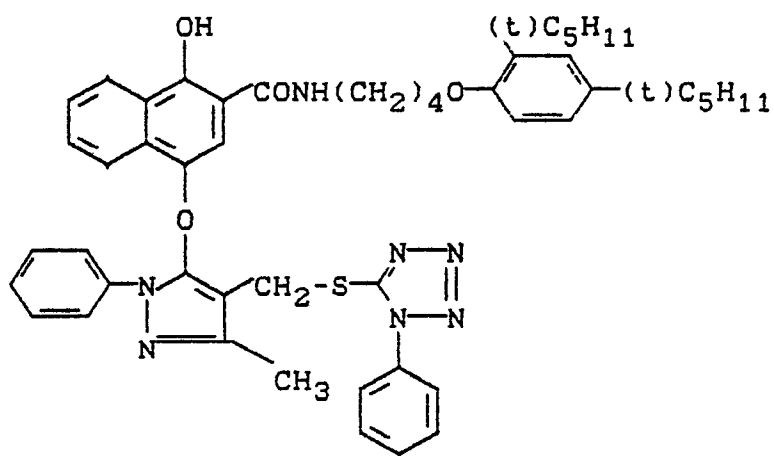
15



20

25

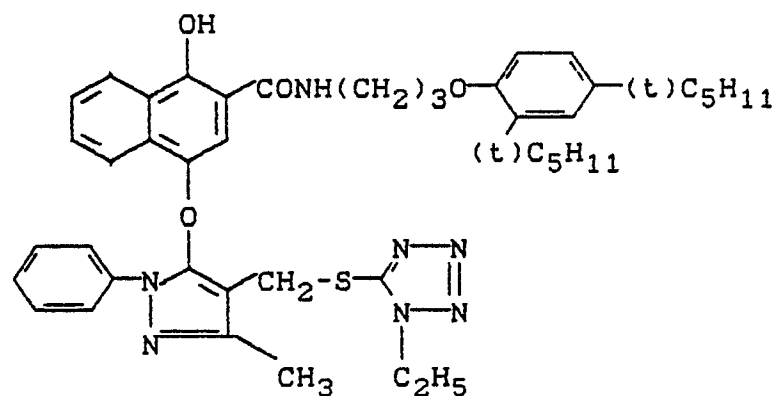
30



35

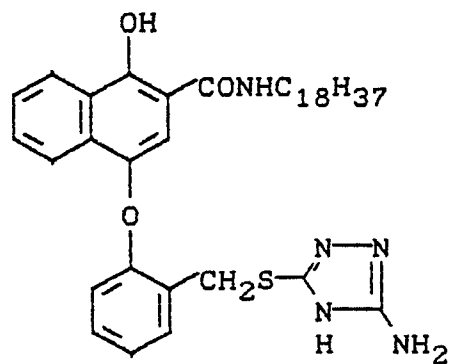
40

45



50

55



Die schwarzkuppelnde Teilschicht enthält vorzugsweise keinen DIR-Kuppler. Sie ist von den lichtempfindlichen, bei der Farbentwicklung optische Dichte liefernden Schichten diejenige, die im Schichtverband am weitesten vom Schichtträger entfernt ist. Sie kann allerdings noch mit einer oder mehreren Schutzschichten und/oder Hilfsschichten überschichtet sein, die sehr niedrig empfindliche Mikratemulsionen enthalten können.

Vorzugsweise wird zwischen der schwarzkuppelnden und der ersten farbkuppelnden Schicht eine lichtunempfindliche Trennschicht, die einen Weißkuppler und/oder einen Formaldehydfänger enthält, eingebracht.

Die Maximaldichte der schwarzkuppelnden Teilschicht soll insbesondere zwischen 0,1 und 1,0, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,6 liegen.

Das schwarze Teilbild kann durch eine Abmischung von Gelb-, Purpur- und Blaugrünkuppler, durch Schwarzkuppler (z.B. beschrieben in DE-OS 2 818 363) oder andere Kupplergemische erzielt werden.

In einer besonderen Ausführungsform wird in der panchromatisch empfindlichen, schwarzkuppelnden Schicht eine hochempfindliche, solarisierende Emulsion verwendet. Dadurch wird der schwarze Dichteanteil der panempfindlichen Schicht auf den Bereich niedriger Dichten in Negativ (d.h. auf den Bereich hoher Dichten in der Positiv-Kopie) beschränkt.

Wie eine fotografische Emulsion beschaffen sein muß, damit sie solarisiert, d.h. daß ihre charakteristische Kurve (optische Dichte als Funktion der Belichtung) bei Negativentwicklung ein Maximum durchläuft, ist beispielsweise in H. Frieser, Die Grundlagen der fotografischen Prozesse mit Silberhalogeniden, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1968, Seit 1217 ff beschrieben:

Die Silberhalogenidkörner der Emulsion müssen mindestens $0,5 \mu$ Durchmesser aufweisen und Mischkristalle aus verschiedenen Halogeniden sein, z.B. Ag (Br, J), Ag (Br, Cl), Ag (Br, J, Cl), damit sich ein Teil der Latentbildkeime beim Belichten auch im Korninneren ausbilden kann. Zu diesem Zweck ist (neben einer chemischen Reifung an der Kornoberfläche) auch eine schwache chemische Reifung (vorzugsweise mit Goldverbindungen) während der Fällung vorteilhaft. Höhere Fäll- und Reiftemperaturen ($50-60^\circ\text{C}$), Anwesenheit von geringen Mengen an NH_3 während der Fällung, $\text{pH} \leq 6$ und Br^- -Überschuß während des Begusses sind zur Erzielung von Solarisation ebenfalls vorteilhaft. Halogenakzeptoren wie Sulfit, Ascorbinsäure, Nitrit, Hydrazide oder andere dürfen während der Belichtung nicht in größeren Mengen anwesend sein, da Halogenakzeptoren die Solarisation erschweren.

Die farbgebenden Schichten enthalten in üblicher Weise die zur spektralen Hauptempfindlichkeit komplementären Farbkuppler, also die rot empfindliche Schicht Blaugrünkuppler, die grün empfindliche Schicht Purpurkuppler und blau empfindliche Schicht Gelbkuppler.

Bei der Herstellung des lichtempfindlichen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials können die Kuppler in bekannter Weise in die Gießlösung der Silberhalogenidemulsionsschichten oder anderer Kolloidschichten eingearbeitet werden. Beispielsweise können die öllöslichen oder hydrophoben Kuppler vorzugsweise aus einer Lösung in einem geeigneten Kupplerlösungsmittel (Ölbildner) gegebenenfalls in Anwesenheit eines Netz- oder Dispergiermittels zu einer hydrophilen Kolloidlösung zugefügt werden. Die hydrophile Gießlösung kann selbstverständlich neben dem Bindemittel andere übliche Zusätze enthalten. Die Lösung des Kupplers braucht nicht direkt in die Gießlösung für die Silberhalogenidemulsionsschicht oder eine andere wasserdurchlässige Schicht dispergiert zu werden; sie kann vielmehr auch vorteilhaft zuerst in einer wäßrigen nichtlichtempfindlichen Lösung eines hydrophilen Kolloids dispergiert werden, worauf das erhaltene Gemisch gegebenenfalls nach Entfernung der verwendeten niedrig siedenden organischen Lösungsmittel mit der Gießlösung für die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht oder einer anderen wasserdurchlässigen Schicht vor dem Auftragen vermischt wird. Gut geeignet sind beispielsweise auch die sogenannten Latexkuppler.

Als lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionen eignen sich Emulsionen von Silberchlorid, Silberbromid oder Gemischen davon, evtl. mit einem geringen Gehalt an Silberiodid bis zu 10 mol-% in einem der üblicherweise verwendeten hydrophilen Bindemittel. Die Silberhalogenidkörner können durch die üblichen kristallographischen Flächen (100, 111, 110 usw.) begrenzt sein. Sie können homo- oder heterodispers, verzwilligt und/oder nicht verzwilligt, schalenförmig aufgebaut oder plättchenhaft (T-grains) sein, wobei die reinen Typen oder Mischungen einzelner Sorten zum Einsatz kommen können. Als Bindemittel für die fotografischen Schichten wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt werden.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch sensibilisiert sein, und die Emulsionsschichten wie auch andere nichtlichtempfindliche Schichten können in der üblichen Weise mit bekannten Härtungsmitteln gehärtet sein.

Jede der genannten lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder in bekannter Weise, z.B. bei der sogenannten Doppelschichtanordnung, auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Üblicherweise sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet. Es sind aber auch andere Anordnungen denkbar. Zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit ist in der Regel eine nicht lichtempfindliche Zwischenschicht angeordnet, die Mittel zur Unterbindung der Fehldiffusion von Entwickleroxidaionsprodukten enthalten kann. Falls mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, können diese einander unmittelbar benachbart sein oder so angeordnet sein, daß sich zwischen ihnen eine lichtempfindliche Schicht mit anderer Spektralempfindlichkeit befindet (siehe z.B. DE-A-1 958 709, DE-A-2 530 645, DE-A-2 622 922).

Bei den Farbkupplern kann es sich sowohl um übliche 4-Äquivalentkuppler handeln als auch um 2-Äquivalentkuppler, bei denen zur Farberzeugung eine geringere Menge Silberhalogenid erforderlich ist. 2-Äquivalentkuppler leiten sich bekanntlich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind sowohl solche zu rechnen, die praktisch farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird. Letztere Kuppler können ebenfalls zusätzlich in den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten vorhanden sein. Für das erfindungsgemäße Material ist es besonders vorteilhaft, solche Maskenkuppler in etwas größerer Menge einzusetzen als zur Kompensation der Nebendarbichten der Bildfarbstoffe erforderlich ist, weil bei größerer Maskenwirkung ein größerer IIE erzielt werden kann. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind aber auch die oben beschriebenen Weißkuppler zurechnen, die jedoch bei Reaktion mit Far Rentwickleroxidaionsprodukten keinen Farbstoff ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner die oben beschriebenen DIR-Kuppler zu rechnen, bei denen es sich um Kuppler handelt, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Far Rentwickleroxidaionsprodukten als diffundierender Entwicklungsinhibitor in Freiheit gesetzt wird. Auch andere fotografisch wirksame Verbindungen, z.B. Entwicklungssaceferatoren oder Schleiermittel, können bei der Entwicklung aus solchen Kupplern freigesetzt werden.

Kuppler, welche bei der Far Rentwicklung Entwicklungsbeschleuniger oder Verschleierungsmittel abspalten (in der Literatur als DAR-oder FAR-Kuppler bekannt) sind besonders vorteilhaft, wenn sie zur Empfindlichkeitssteigerung nur der panchromatisch sensibilisierten Schicht zugesetzt werden.

Über die genannten Bestandteile hinaus kann das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung weitere Zusätze enthalten, zum Beispiel Antioxidantien, farbstoffstabilisierende Mittel und Mittel zur Beeinflussung der mechanischen und elektrostatischen Eigenschaften. Um die nachteilige Einwirkung von UV-Licht auf die mit dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial hergestellten Farbbilder zu vermindern oder zu vermeiden, ist es vorteilhaft, in einer oder mehreren der in dem Aufzeichnungsmaterial enthaltenen Schichten, vorzugsweise in einer der oberen Schichten, UV-absorbierende Verbindungen zu verwenden. Geeignete UV-Absorber sind beispielsweise in US-A-3 253 921, DE-C-2 036 719 und EP-A-0 057 160 beschrieben. Zum Schutz gegen Formaldehyd und andere -schädliche Gase können entsprechende Schutzmittel, beispielsweise Formaldehydfänger oder Scavenger wie Weißkuppler oder Hydrochinonderivate enthalten sein.

Zur Herstellung farbfotografischer Bilder wird das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial, mit einer Far Rentwicklerv Verbindung entwickelt. Als Far Rentwicklerv Verbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethinfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Far Rentwicklerv Verbindungen sind aromatische mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine, wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-methylsulfonylmidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-hydroxyethyl-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin.

Beispiel 1

55

Schichtaufbau 1A (Vergleichsaufbau; keine DIR-Kuppler, niedriger IIE)

Auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat wurden jeweils folgende Schichten in der hier angegebenen Reihenfolge aufgetragen.

5 Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Alle Silberhalogenidemulsionen waren mit 0,1 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro 100 g AgNO₃ stabilisiert.

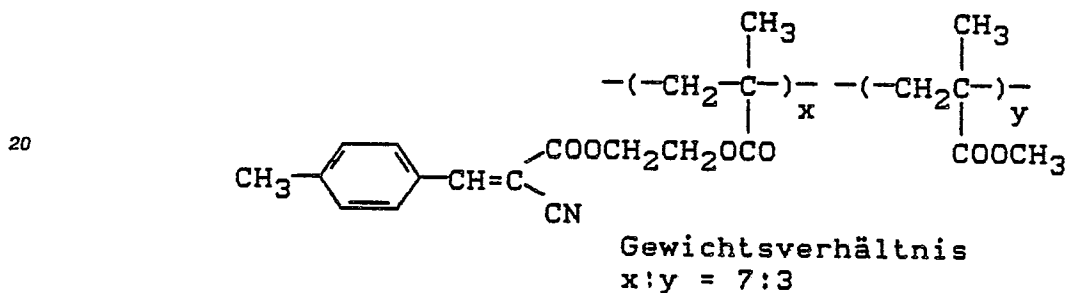
10

1. Schicht (Antihalo-Schicht) 0,2 g schwarzes kolloidales Silber,

1,2 g Gelatine

0,1 g UV-Absorber der Formel

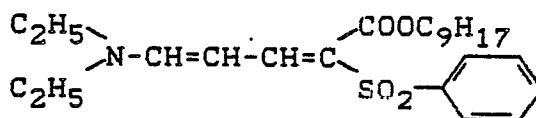
15



25

0,2 g UV-Absorber der Formel

30



0,02 g Trikresylphosphat

35 0,03 g Dibutylphthalat

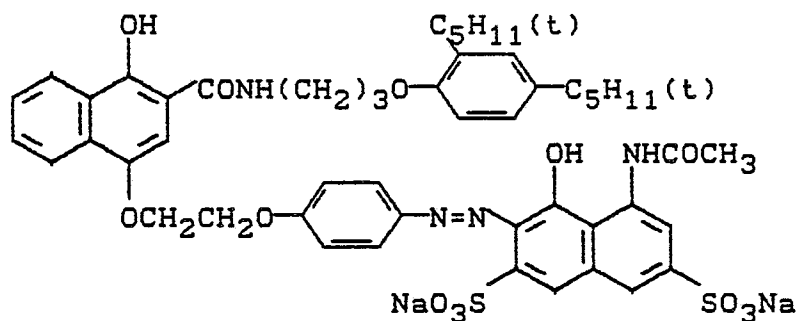
2. Schicht (Mikrat-Zwischenschicht) 0,25 g AgNO₃ einer Mikrat-Ag(Br,I)-Emulsion: mittlerer Korndurchmesser 0,07 μm; 0,5 Mol-% Iodid

40 1,0 g Gelatine,

0,05 g Rotmaske der Formel

45

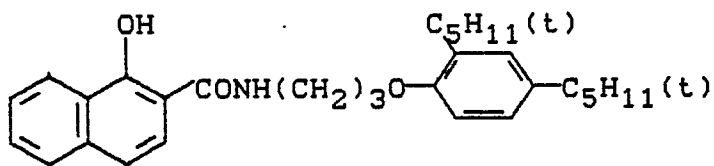
50



55 0,10 g Trikresylphosphat

3. Schicht (niedrig-rotempfindliche Schicht) 1,3 g AgNO_3 einer spektral rot sensibilisierten $\text{Ag}(\text{Br},\text{I})$ -Emulsion, mittlerer Korndurchmesser $0,3\ \mu\text{m}$, 3 Mol-% Iodid,
1,5 g Gelatine,
0,5 g Blaugrünkuppler der Formel

5



0,09 g Rotmaske gemäß 2. Schicht

0,12 g Trikresylphosphat

15 0,12 g Dibutylphthalat

4. Schicht (Trennschicht) 0,8 g Gelatine

0,05 g 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon

20 0,05 g Trikresylphosphat

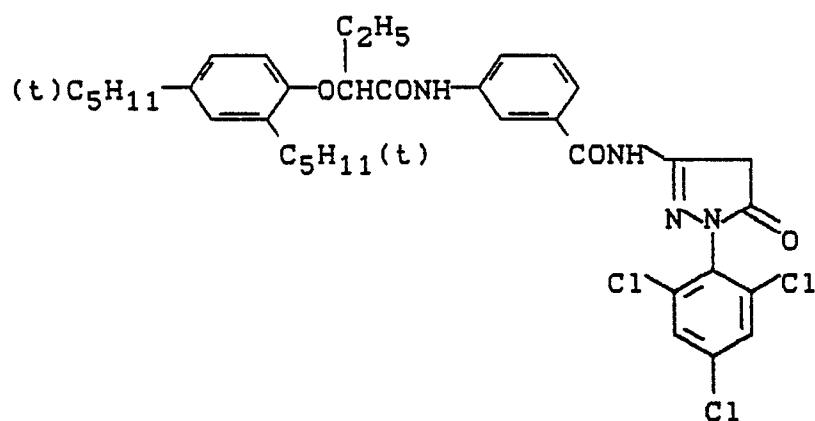
0,05 g Dibutylphthalat

5. Schicht (niedrig-grünempfindliche Schicht) 1,0 g AgNO_3 einer spektral grün sensibilisierten $\text{Ag}(\text{Br},\text{I})$ -

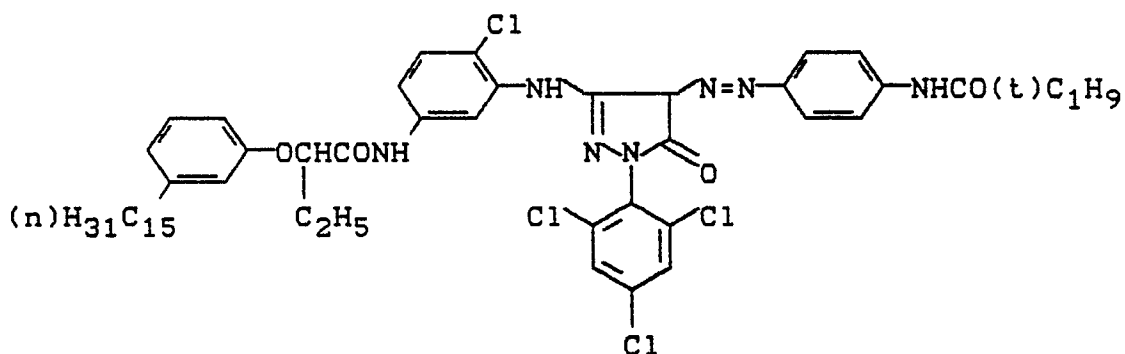
25 Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,3 μm , 4,5 Mol-% Iodid,

1,1 g Gelatine,

0,4 g Purpurkuppler der Formel



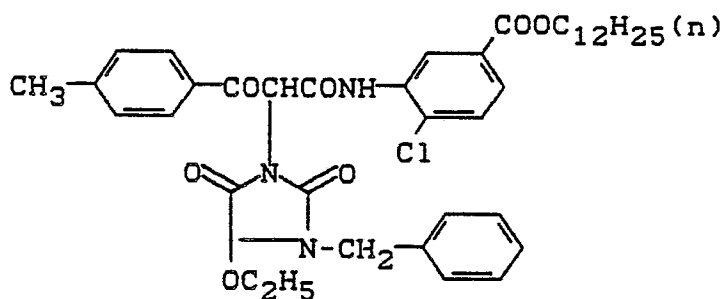
0,15 g Gelbmaske der Formel



0,6 g Trikresylphosphat

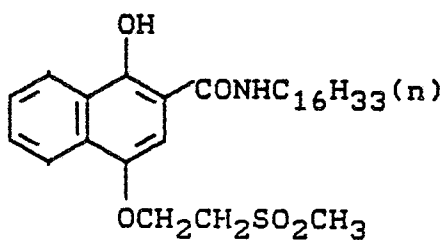
6. Schicht (Gelbfilterschicht) 0,03 g gelbes kolloidales Silber, passiviert durch 8 mg 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol/g Ag
 5 0,8 g Gelatine
 0,15 g 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon,
 0,2 g Trikresylphosphat

7. Schicht (niedrig-blauempfindliche Schicht) 0,60 g AgNO₃ einer spektral blau sensibilisierten Ag(Br,I)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,3 µm, 4,5 Mol-% AgI,
 1,0 g Gelatine
 0,85 g Gelbkuppler der Formel



8. Schicht (Trennschicht) Wie 4. Schicht.

9. Schicht (hoch-roteempfindliche Schicht) 1,7 g AgNO₃ einer spektral rot sensibilisierten Ag(Br,I)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,7 µm, 6 Mol-% Iodid,
 1,2 g Gelatine,
 0,07 g Blaugrün-Kuppler der Formel



- 0,02 g Rotmaske gemäß 2. Schicht
 0,01 g Trikresylphosphat
 0,05 g Dibutylphthalat

10. Schicht (Trennschicht) Wie 4. Schicht

11. Schicht (hoch-grünempfindliche Schicht) 1,6 g AgNO₃ einer spektral grün sensibilisierten Ag(Br,I)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,7 µm, 6 Mol-% Iodid,
 1,1 g Gelatine
 0,08 g Purpurkuppler gemäß 6. Schicht
 5 0,02 g Gelb-Maske gemäß 6. Schicht
 0,15 g Trikresylphosphat

12. Schicht (Gelbfilterschicht) Wie 6. Schicht
 10

13. Schicht (hoch-blauempfindliche Schicht) 0,95 g AgNO₃ einer spektral blau sensibilisierten Ag(Br,I)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 1,4 µm, 9,5 Mol-% Iodid,
 0,7 g Gelatine
 15 0,25 g Gelbkuppler gemäß 9. Schicht
 0,1 g Trikresylphosphat

14. Schicht (Trennschicht) 0,6 g Gelatine
 20 0,06 g 2,5-Di-tert.-pentadecylhydrochinon
 0,06 g Trikresylphosphat
 0,08 g Dibutylphthalat
 0,24 g UV-Absorbergemisch gemäß 1. Schicht

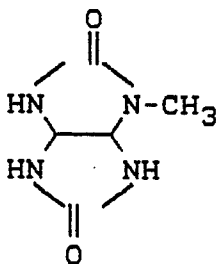
15. Schicht (panchromatisch schwarzkuppelnde, hochempfindliche Schicht) 0,5 g AgNO₃ einer spektral rot und grün sensibilisierten Ag(Br,I)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 1,4 µm, 9 Mol-% Iodid,
 1,0 g Gelatine,
 0,09 g Blaugrün-Kuppler gemäß 4. Schicht
 30 0,11 g Purpur-Kuppler gemäß 6. Schicht
 0,10 g Gelb-Kuppler gemäß 9. Schicht
 0,30 g Trikresylphosphat

- Die Maximaldichte dieser Schicht beträgt 0,42.
 35

16. Schicht 0,5 g AgNO₃ einer Mikrat-Ag(Br,I)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,07 µm, 0,5 Mol-% Iodid,
 40 1,2 g Gelatine
 0,4 g Härtungsmittel der Formel
 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}-\text{CH}_2)_2$
 1,0 g Formaldehydfänger der Formel

45

50



- 55 0,25 g Polymethacrylat-Teilchen vom mittleren Korndurchmesser 1,5 µm.

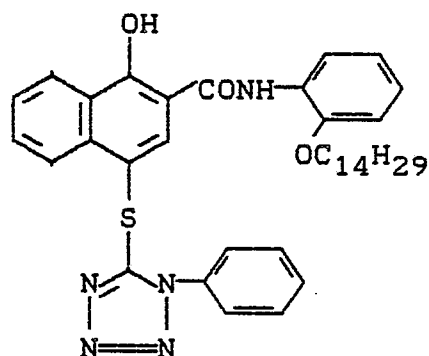
Im Vergleich zur Emulsion der 15. Schicht hatten die Emulsionen der 9., 11. und 13. Schicht eine in der angegebenen Reihenfolge um 3,2 DIN, 4,2 DIN und 4,8 DIN geringere Empfindlichkeit.

Schichtaufbau 1B (erfindungsgemäß)

Wie Schichtaufbau 1A, aber mit folgenden Abweichungen:

In der 3. Schicht (niedrig-roteempfindliche Schicht)2,5 g AgNO₃

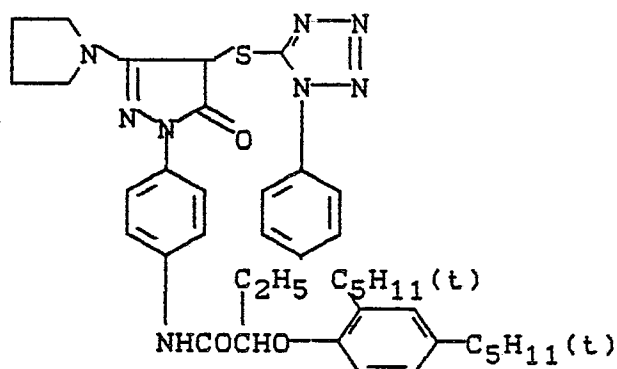
zusätzlich 0,02 g DIR-Kuppler der Formel



emulgiert in 0,02 g Trikresylphosphat

In der 5. Schicht (niedrig-grünempfindliche Schicht)1,6 g AgNO₃

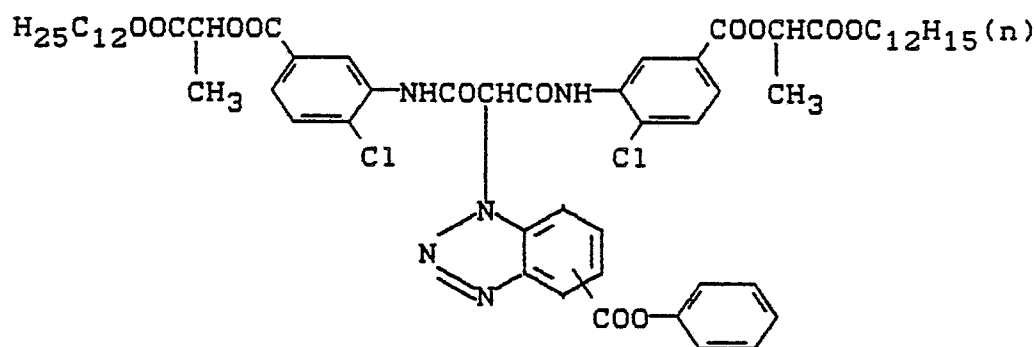
zusätzlich 0,06 g DIR-Kuppler der Formel



emulgiert in 0,06 g Dibutylphthalat

In der 7. Schicht (niedrig-blauempfindliche Schicht)0,9 g AgNO₃

zusätzlich 0,08 g DIR-Kuppler der Formel

In der 9. Schicht (hoch-rotempfindliche Schicht)

2,5 g AgNO₃

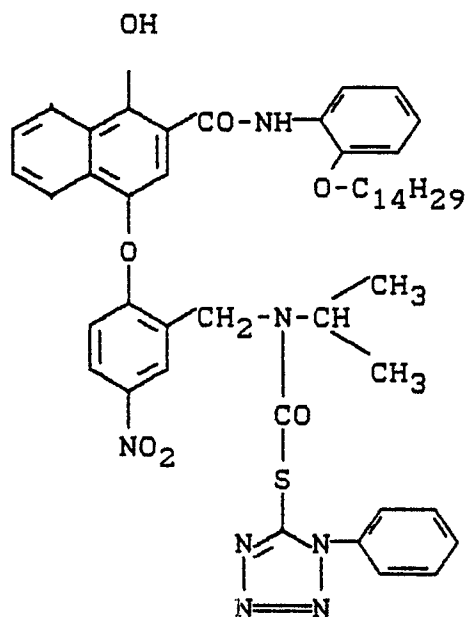
zusätzlich 0,05 g DIR-Kuppler der Formel

5

10

15

20

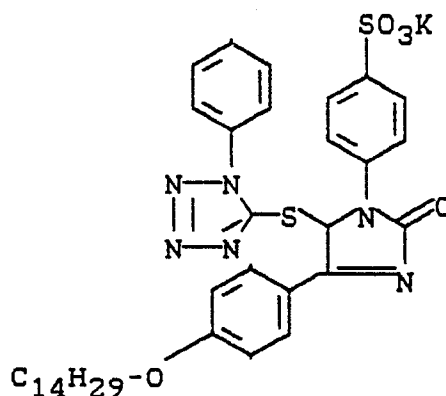
25 In der 10. Schicht (Trennschicht)

zusätzlich 0,05 g DIR-Kuppler der Formel

30

35

40

In der 11. Schicht (hoch-grünempfindliche Schicht)2,4 g AgNO₃

45 0,028 g Gelbmaske

zusätzlich 0,06 g DIR-Kuppler gemäß 10. Schicht

In der 12. Schicht (Gelbfilterschicht)

zusätzlich 0,08 DIR-Kuppler gemäß 10. Schicht

13. Schicht (hoch-blauempfindliche Schicht)50 1,5 g AgNO₃

zusätzlich 0,10 g DIR-Kuppler gemäß 10. Schicht

Die Emulsionen der 9., 11. und 13. Schicht hatten die gleiche Empfindlichkeitsunterschiede zur 15. Schicht wie bei 1 A.

55 Je eine Probe der Varianten 1 A und 1 B wurden hinter einem grauen Stufenkeil mit weißem, je eine Probe mit rotem, je eine Probe mit grünem und je eine Probe mit blauem Licht belichtet und dann nach einem Color-Negativ-Verarbeitungsverfahren, wie es in The British Journal of Photography, (1974) Seiten 597 und 598 beschrieben ist, verarbeitet. Die dabei resultierenden IIE-Werte zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

IIE	Variante 1A	Variante 1B
gb	5 %	15 %
pp	8%	35 %
bg	10%	30 %

Tabelle 2

Die fotografische Empfindlichkeit in DIN der beiden Varianten 1A und 1B (Belichtung mit weißem Licht, Messung der Farbdichtekurven mit fabrigem Licht hinter Auszugsfiltern) zeigt die Tabelle 2:

Meßlicht	Variante 1A	Variante 1B
blau	28,3	28,2
grün	28,5	28,4
rot	28,1	28,1

Fig. 1 zeigt, wie bei Variante 1A durch den Schwarz-Anteil der panchromatischen Teilschicht im Negativ (Verschwärzlichung der Negativ-Farbe, z.B. Blaugrün bei Rotbelichtung) die Farbsättigung abnimmt (gestrichelt: Weißbelichtung; ausgezogen: Rotbelichtung).

Fig. 2 zeigt die entsprechende Positiv-Kopie mit einer Verweißlichung der roten Farbe (Abnahme der gb-und pp-Farbdichte bei Rotbelichtung gegenüber dem ursprünglichen Wert; gestrichelt: Weißbelichtung, ausgezogen Rotbelichtung).

Fig. 3 und Fig. 4 zeigen, wie für Variante 1B dieser Verlust durch den Interimage-Effekt ausgeglichen wird.

Beispiel 2Schichtaufbau 2A (Aufbau mit nicht solarisierender Emulsion in der panchromatischen Schicht)

Ein Color-Negativ-Material wurde hergestellt durch Auftragen der nachfolgend angegebenen Schichten in der angegebenen Reihenfolge auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag wird die entsprechende Menge AgNO₃ angegeben. Es wurden Silberbromidiodidemulsionen verwendet, die pro 100 g AgNO₃ mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetrazainden stabilisiert waren.

1. Schicht: (Antihaloschicht)

0,33 g Ag (schwarzes kolloidales Silbersol)

1,5 g Gelatine

2. Schicht: (Zwischenschicht)

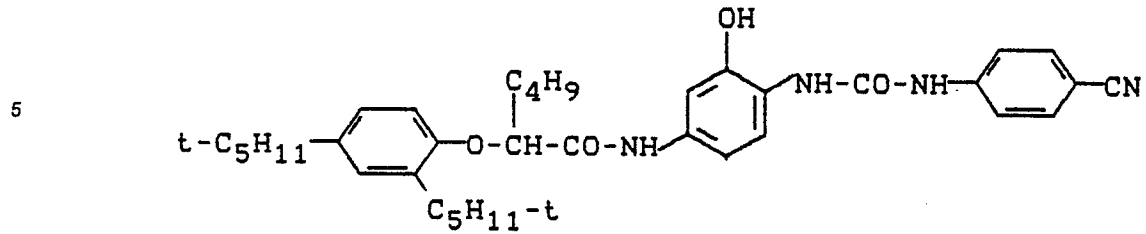
0,6 g Gelatine

3. Schicht: (niedrig empfindlich rotsensibilisierte Schicht)

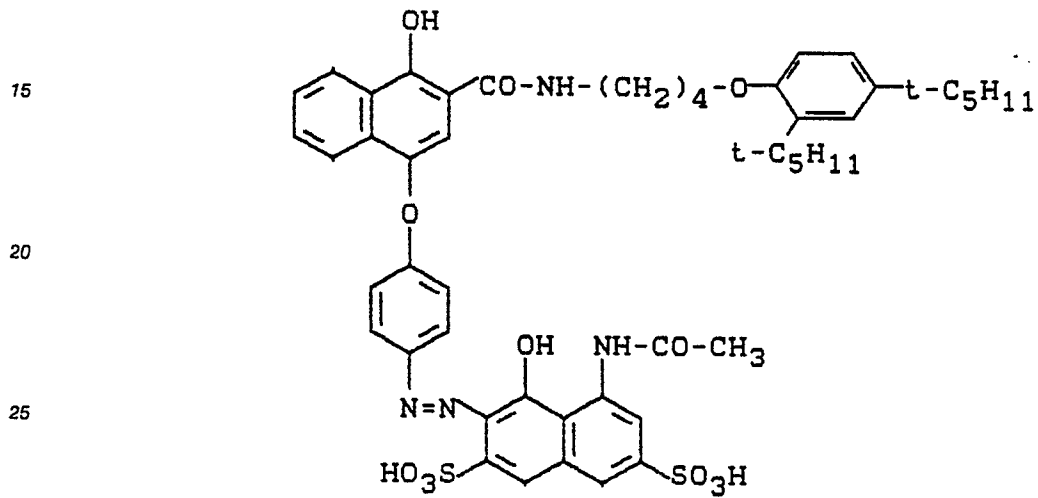
2,2 g AgNO₃, 4 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm, rotsensibilisiert

2,0 g Gelatine

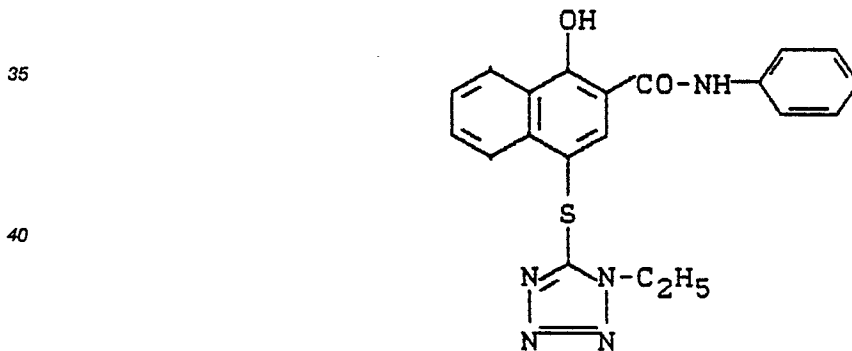
0,6 g farbloser Blaugrünkuppler der Formel



10 120 mg farbiger Blaugrünkuppler der Formel



30 20 mg DIR-Kuppler gemäß Beispiel 1B, 3. Schicht emulgiert mit 10 mg Trikresylphosphat
10 mg DIR-Kuppler der Formel



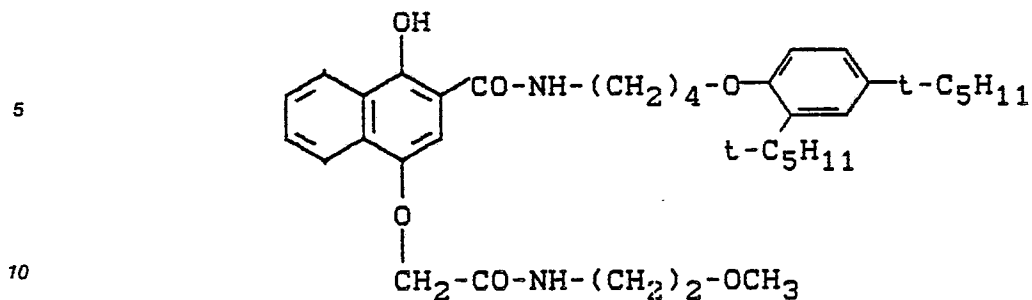
45 emulgiert mit 5 mg Trikresylphosphat

4. Schicht: (hochempfindliche rotsensibilisierte Schicht)

2,8 g $AgNO_3$, 8,5 Mol-% Iodid mittlerer Korndurchmesser $0,8 \mu m$, rotsensibilisiert

1,8 g Gelatine

50 0,15 g farbloser Blaugrünkuppler der Formel



emulgiert mit 0,15 g Dibutylphthalat 0,03 g Bg-Maskenkuppler gemäß 3. Schicht

5. Schicht: (Trennschicht)

15 0,7 g Gelatine

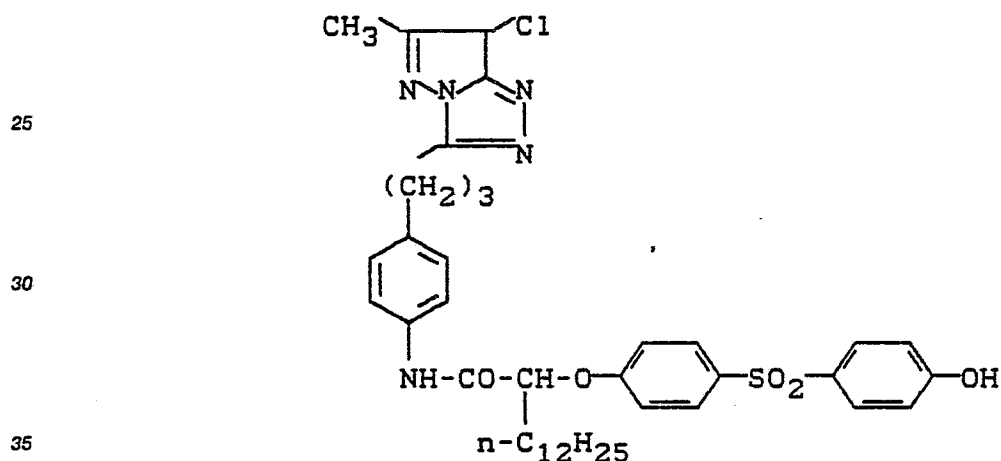
0,2 g 2,5-Diisooctylhydrochinon emulgiert mit 0,15 g Dibutylphthalat

6. Schicht: (niedrigempfindliche grünsensibilisierte Schicht)

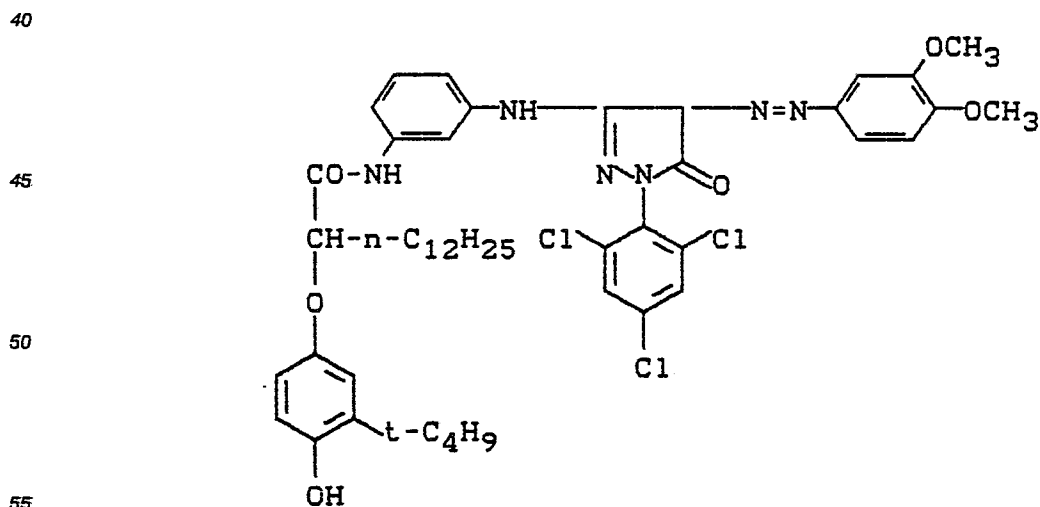
1,8 g AgNO_3 einer spektral grünsensibilisierten $\text{Ag}(\text{Br},\text{I})$ -Emulsion mit

4,5 Mol-% Iodid und einem mittleren Korndurchmesser von $0,4\ \mu\text{m}$, grünsensibilisiert, 1,6 g Gelatine

20 0,6 g Purpurkuppler der Formel



emulgiert mit 0,6 g Trikresylphosphat, 50 mg Maskenkuppler der Formel



emulgiert mit 50 mg Trikresylphosphat, 30 mg DIR-Kuppler gemäß Beispiel IB, 6. Schicht, emulgiert mit 30

mg Trikresylphosphat

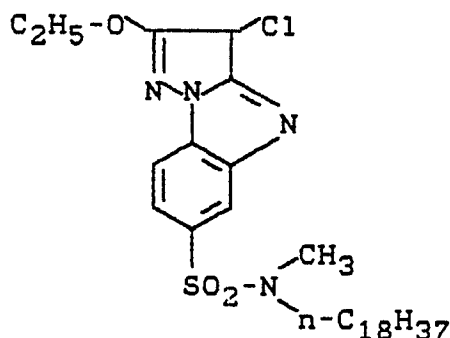
7. Schicht: (hochempfindliche grünsensibilisierte Schicht)

2,2 g AgNO_3 mit

7 Mol-% Iodid und einem mittleren Korndurchmesser von $0,7 \mu\text{m}$, grünsensibilisiert

5 1,4 g Gelatine

0,15 g Purpurkuppler der Formel



20 emulgiert mit 0,45 g Trikresylphosphat

30 mg Maskenkuppler gemäß 6. Schicht, emulgiert mit 30 mg Trikresylphosphat

8. Schicht: (Trennschicht)

0,5 g Gelatine

0,1 g 2,5-Diisooctylhydrochinon emulgiert mit 0,08 g Dibutylphthalat

25 9. Schicht: (Gelbfilterschicht)

0,2 g Ag (gelbes kolloidales Silbersol)

0,9 g Gelatine

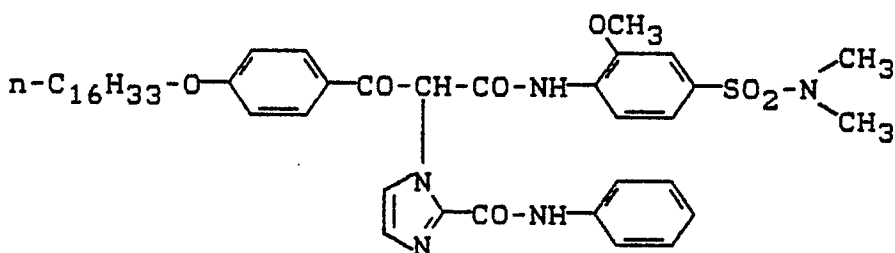
0,3 g 2,5-Diisooctylhydrochinon emulgiert mit 0,16 g Dibutylphthalat

10. Schicht: (niedrigempfindliche blauempfindliche Schicht)

30 0,6 g AgNO_3 , 4,9 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser $0,45 \mu\text{m}$, blausensibilisiert

0,85 g Gelatine

0,7 g Gelbkuppler der Formel



45 emulgiert mit 0,7 g Trikresylphosphat, 0,5 g DIR-Kuppler gemäß Beispiel 1B, 7. Schicht, emulgiert mit 0,5 g Trikresylphosphat

11. Schicht: (hochempfindliche blauempfindliche Schicht)

1,0 g AgNO_3 , 9,0 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser $0,9 \mu\text{m}$, blausensibilisiert

0,85 g Gelatine

0,3 g Gelbkuppler gemäß 10. Schicht emulgiert mit 0,3 g Trikresylphosphat

50 12. Schicht: (Trennschicht)

wie 5. Schicht

13. Schicht: (höchstempfindliche, panchromatische, schwarzkuppelnde Schicht)

0,8 g AgNO_3 einer spektral rot und grün sensibilisierten, aufgrund seiner Eigenempfindlichkeit auch blauempfindlichen, nicht solarisierenden $\text{Ag}(\text{Br},\text{I})$ -Emulsion, mittlerer Korndurchmesser $1,2 \mu\text{m}$, 5 Mol-% Iodid,

55

1,0 g Gelatine

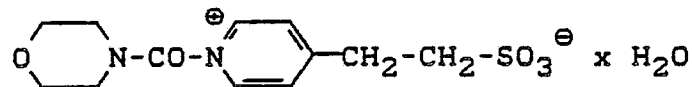
0,23 g des Schwarzkupplers

N-Methyl-N-octadecyl-m-aminophenol

Die Maximaldichte dieser Schicht beträgt 0,36.

14. Schicht: (Härtungsschicht)

5 1,5 g Gelatine und 0,7 g Härtungsmittel der Formel



Im Vergleich zur Emulsion der 13. Schicht hatten die Emulsionen der 4., 7. und 11. Schicht eine in der angegebenen Reihenfolge um 3,0 DIN, 3,8 DIN und 4,6 DIN geringere Empfindlichkeit.

Schichtaufbau 2B (Aufbau mit solarisierender Emulsion in der panchromatischen Schicht)

wie Schichtaufbau 2A, aber in der 13. Schicht als Emulsion eine hochempfindliche Ag(Br,I)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 1,4 μm , 7,5 % Iodid, solarisierend; $D_{\text{max}} = 0,36$ (im Maximum der Solarisation).

außerdem in der 4. Schicht:

AgNO₃, Gelatine- und Farbkupplerauftrag um 80 Gew.-% erhöht,

in der 7. Schicht:

AgNO₃, Gelatine- und Farbkupplerauftrag um 70 Gew.-% erhöht

und in der 11. Schicht:

AgNO₃, Gelatine- und Farbkupplerauftrag um 65 Gew.-% erhöht.

Die Emulsionen der 4., 7. und 11. Schicht hatten die gleichen Empfindlichkeitsunterschiede zur 13. Schicht wie bei 2A. Die Erhöhung der Aufträge in der 4., 7. und 11. Schicht geschah, um den durch die Solarisation erzeugten Farbdichteverlust auszugleichen.

Belichtung und Verarbeitung wie bei Beispiel 1.

Interimage-Effekte:

	Variante 2A	Variante 2B
gb	10 %	15 %
pp	20 %	30 %
bg	15 %	20 %

Empfindlichkeiten (Belichtung mit Weißlicht, Messung mit farbigem Licht hinter Farbauszugsfiltern:

	Meßlicht:	Variante 2A	Variante 2B
5			
	Blau	27,4 DIN	27,0 DIN
	Grün	27,4 DIN	27,4 DIN
10	Rot	27,2 DIN	27,0 DIN

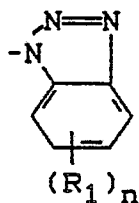
Fig. 7 und 8 zeigen im Vergleich zu Fig. 5 und 6, daß durch Anhebung der Interimage-Effekte und durch Verwendung einer solarisierenden Emulsion in der schwarz-kuppelnden Schicht mit Beispiel 2 eine weitere, verglichen mit Beispiel 1, verbesserte Farbqualität.

Ansprüche

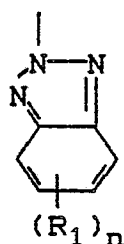
1. Farbfotografischer Negativfilm mit wenigstens einer gelbkuppelnden blauempfindlichen, wenigstens einer purpurkuppelnden grünempfindlichen, wenigstens einer blaugrünkuppelnden rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer als oberste lichtempfindliche Schicht angebrachten panchromatisch sensibilisierten schwarzkuppelnden Schicht, deren Empfindlichkeit wenigstens 3 DIN größer ist als die jeweils höchstempfindliche blau-, grün- oder rotempfindliche Schicht, gemessen jeweils als Einzelschicht gegen Weißlicht sowie weiteren üblichen Filter-, Trenn-, Schutz- und Hilfsschichten auf einem transparenten Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß der Negativfilm soviel DIR-Kuppler enthält, daß sich Interimage-Effekte von $\geq 10\%$ in Gelb-, $\geq 25\%$ im Purpur- und $\geq 15\%$ in Blaugrünbereich ergeben.
2. Farbfotografischer Negativfilm nach Anspruch 1, bei dem in jeder farbkuppelnden Mehrfachschicht sich DIR-Kuppler in der niedrigempfindlichen Schicht befinden.
3. Farbfotografischer Negativfilm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die panchromatisch sensibilisierte, schwarz kuppelnde Schicht eine solarisierende Silberhalogenidemulsion enthält.
4. Farbfotografischer Negativfilm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Maximaldichte der schwarzkuppelnden Teilschicht 0,1 bis 1,0 beträgt.
5. Farbfotografischer Negativfilm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der DIR-Kuppler der Formel

$$A-(X)_r-(Y)_m$$
 entspricht, wobei
 A einen Kupplerrest,
 X ein Zwischenglied,
 r 0, 1 oder 2,
 m 1 oder 2 und
 Y einen mit einem Farbwentwickleroxidaionsprodukt abspaltbaren Rest der Formeln

5



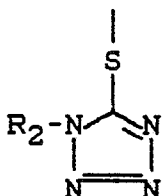
,



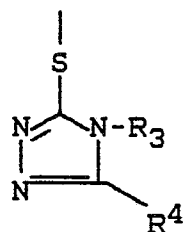
,

10

15



,

 R_4

20 bedeuten, worin

R_1 für Alkyl, Alkoxy, Acylamino, Halogen, Alkoxycarbonyl, Thiazolidinylidenamino, Aryloxycarbonyl, Acyloxy, Carbamoyl, N-Alkylcarbamoyl, N,N-Dialkylcarbamoyl, Nitro, Amino, N-Arylcarbamoyloxy, Sulphamoyl, N-Alkylcarbamoyloxy, Hydroxy, Alkoxycarbonylamino, Alkylthio, Arylthio, Aryl, Cyano, Alkylsulfonyl oder Aryloxycarbonylamino oder einen Heterocyclus,

25 n 1 oder 2,

R_2 für Alkyl, Aryl oder eine Heterocyclus,

R_3 für Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder einen Heterocyclus und

R_4 für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Halogen, Acylamino, Alkoxycarbonylamino, Aryloxycarbonylamino, Alkylthio oder Amino oder einen Heterocyclus stehen.

30

35

40

45

50

55

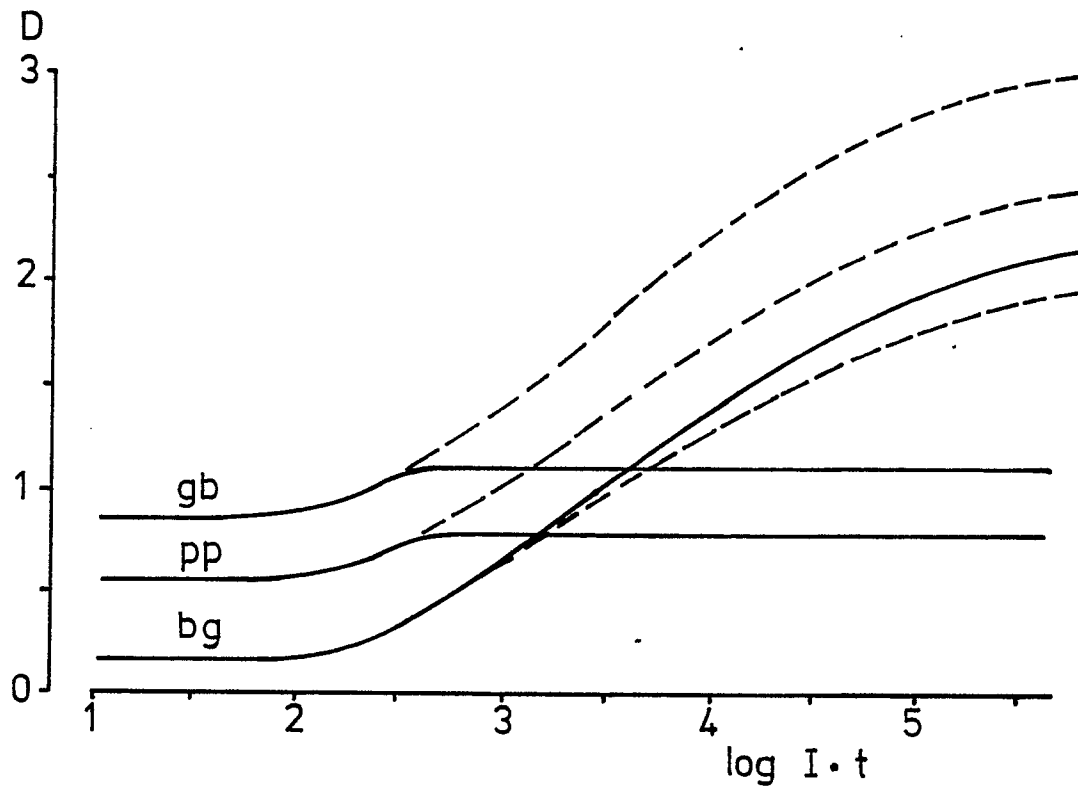


FIG. 1

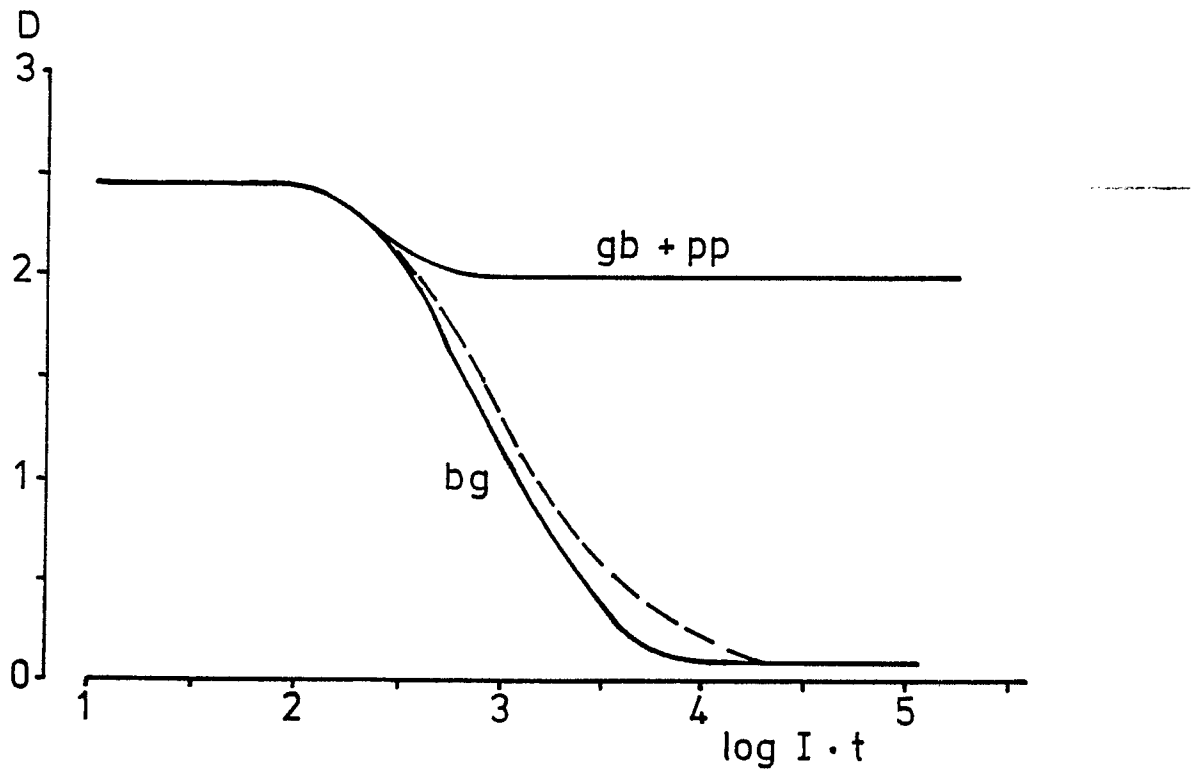


FIG. 2

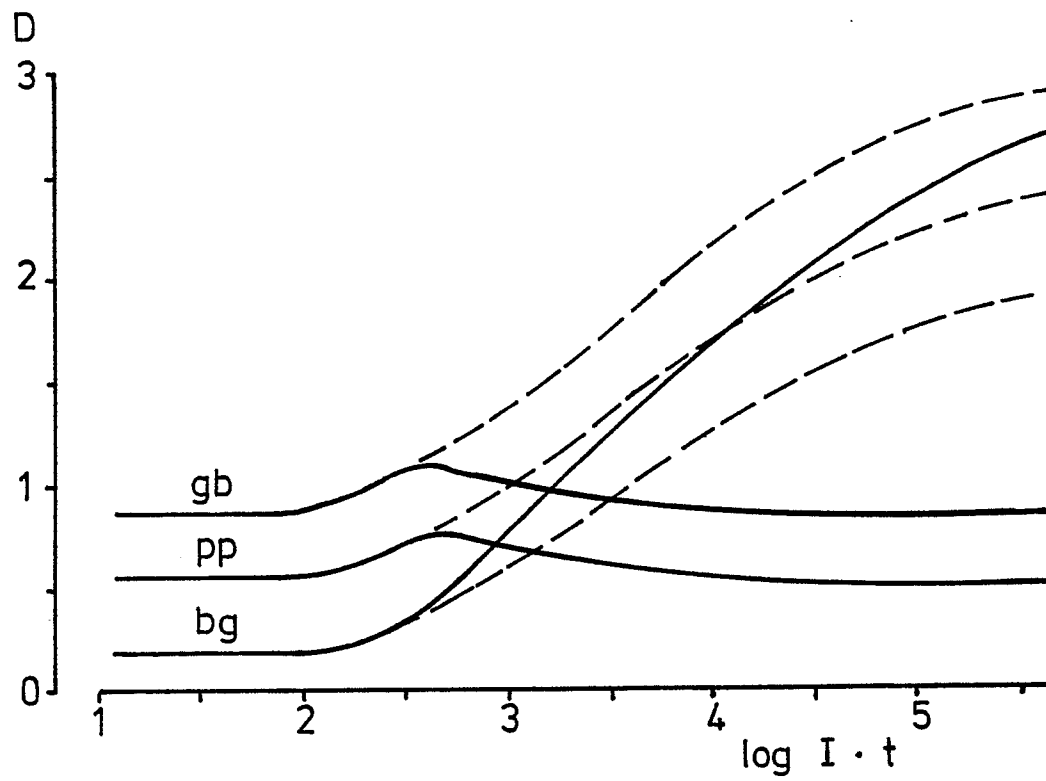


FIG. 3

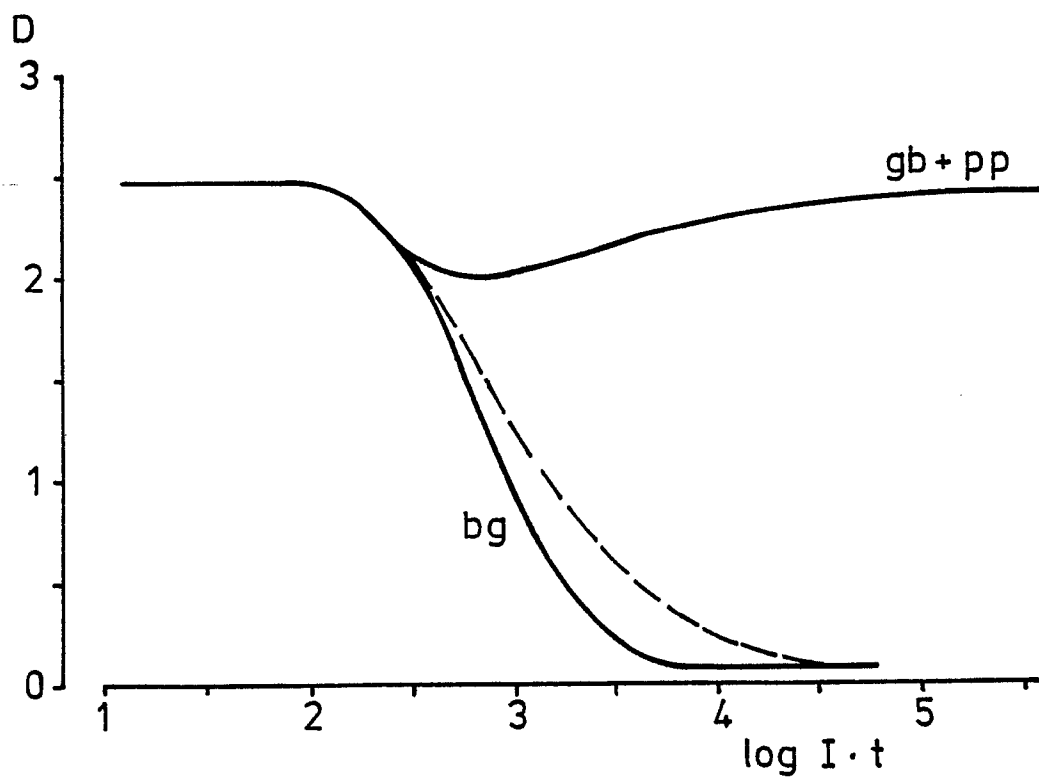


FIG. 4

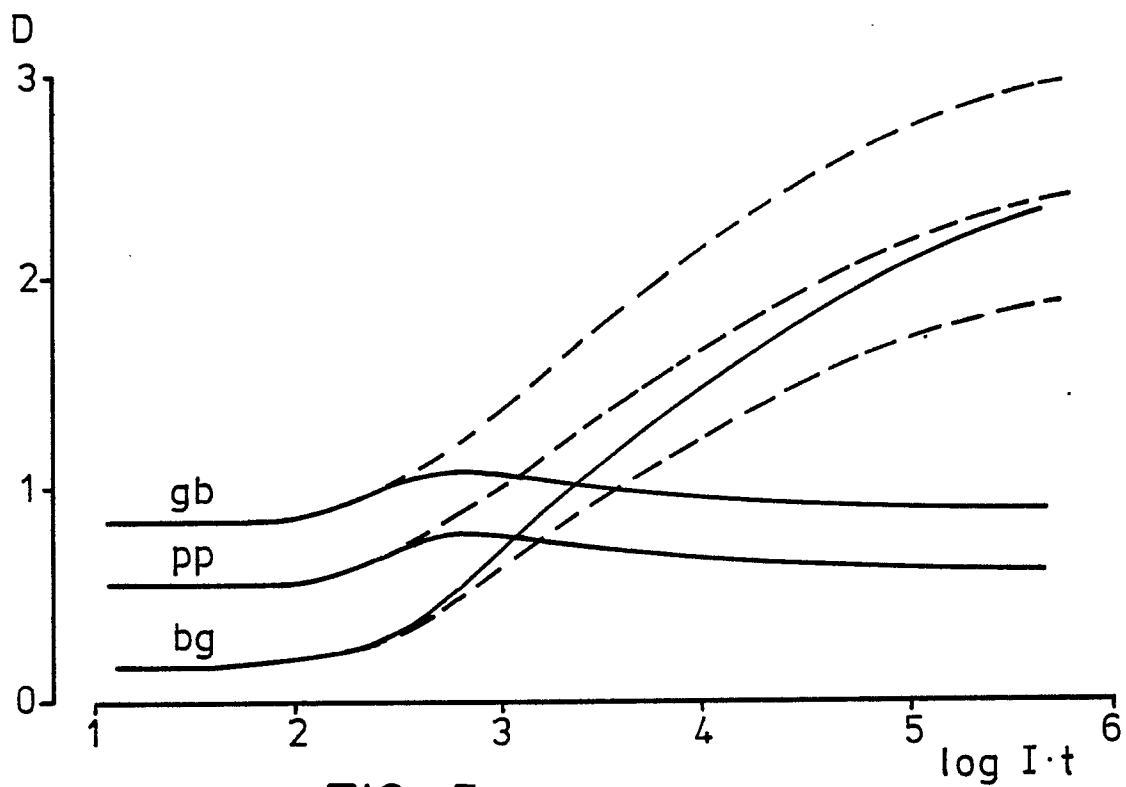


FIG. 5

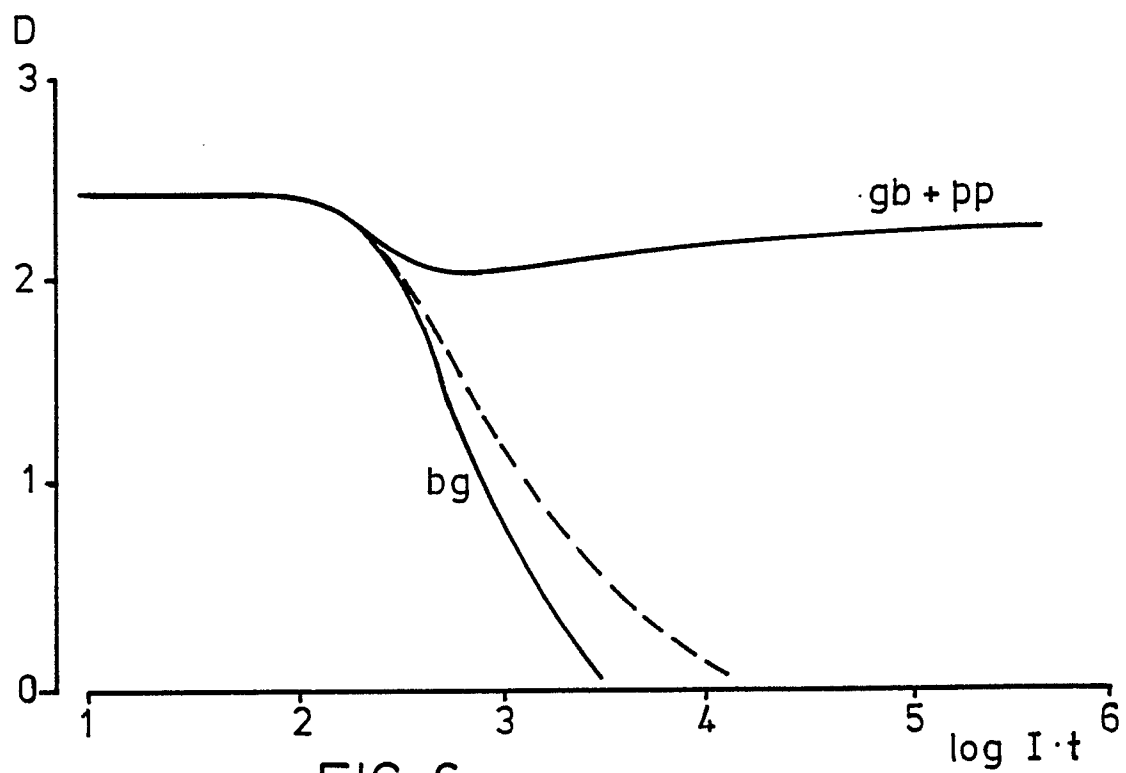


FIG. 6

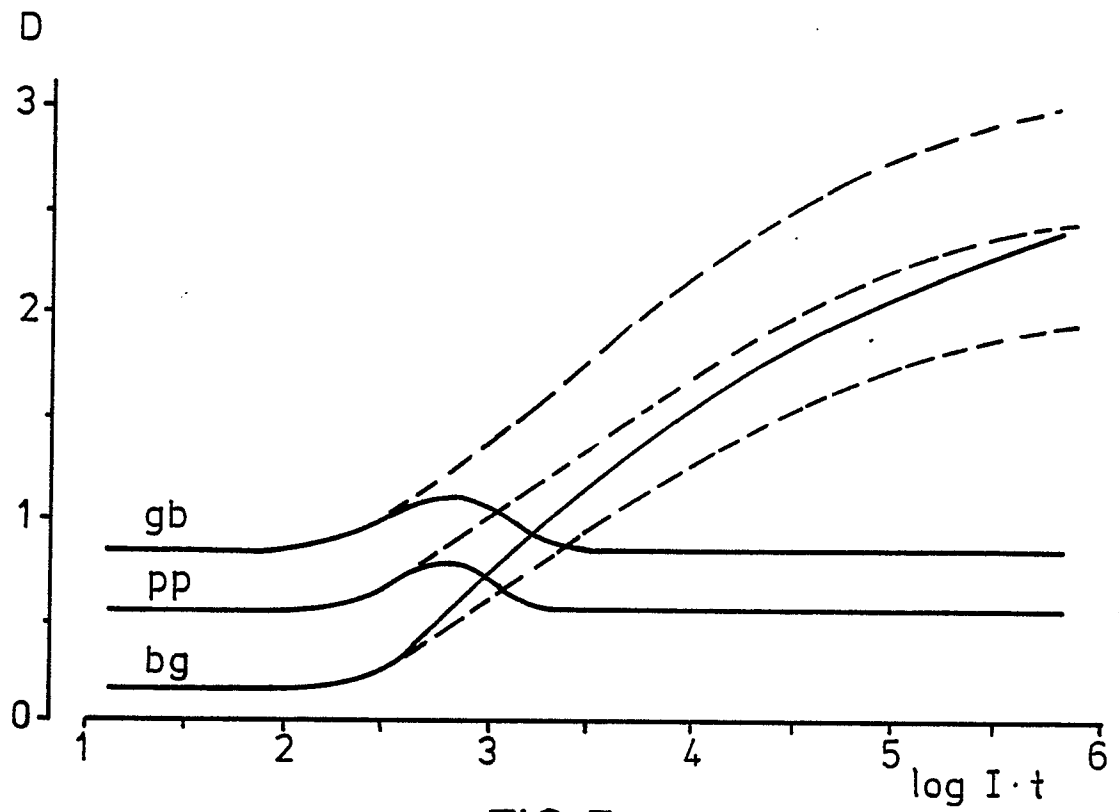


FIG. 7

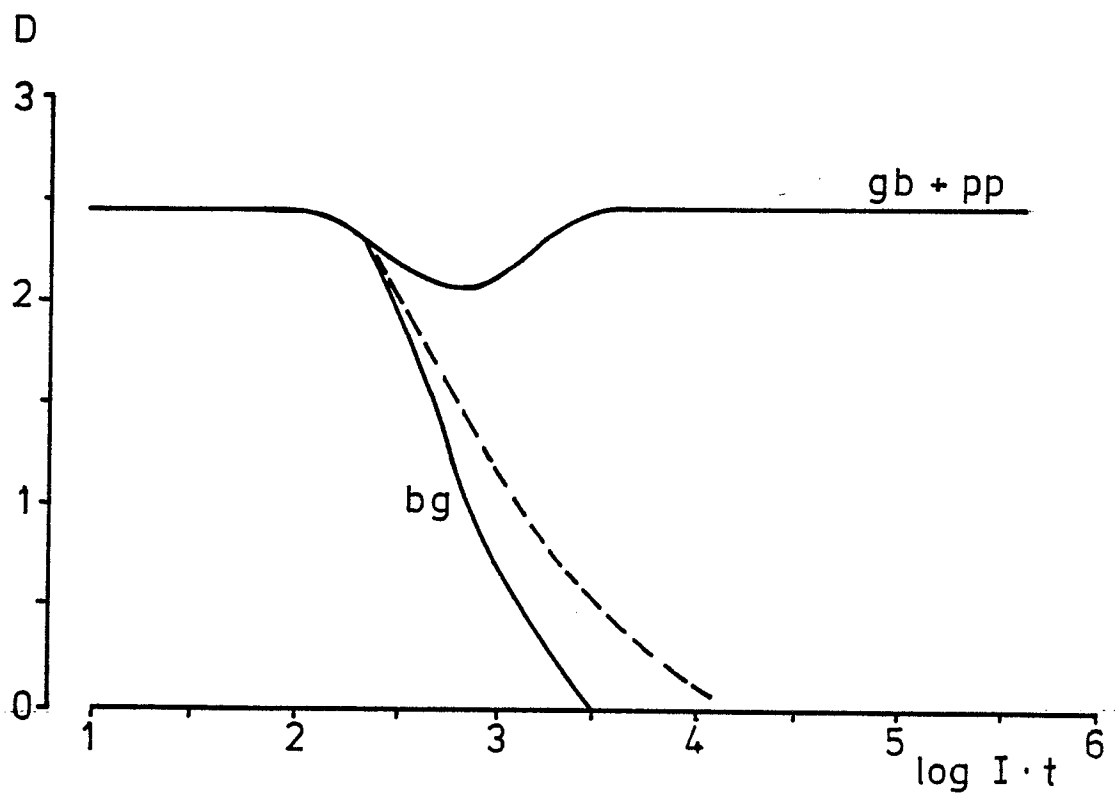


FIG. 8