

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 997 775 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
10.10.2001 Patentblatt 2001/41

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

(21) Anmeldenummer: **99120063.5**

(22) Anmeldetag: **19.10.1999**

(54) **Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial**

Photographic colour silver halide material

Matériau photographique couleur à l'halogénure d'argent

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **30.10.1998 DE 19850073**
01.04.1999 DE 19914881

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.05.2000 Patentblatt 2000/18

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert**
2640 Mortsel (BE)

(72) Erfinder:
• **Ly, Cuong, Dr.**
50858 Köln (DE)

- **Amann, Stefan**
40764 Langenfeld (DE)
- **Jung, Jürgen, Dr.**
51379 Leverkusen (DE)
- **Rockser, Dieter**
42799 Leichlingen (DE)

(74) Vertreter: **Van Ostaeyen, Marc Albert Jozef et al**
Agfa-Gevaert N.V.
Corporate IP Department 3800
Septestraat 27
2640 Mortsel (BE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 262 567 **GB-A- 1 212 142**

EP 0 997 775 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

[0001] Die Erfindung betrifft ein negativ entwickelndes farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, dessen Silberhalogenidemulsionen zu wenigstens 95 Mol-% aus AgCl bestehen und das sich bei scannender Belichtung durch hohe Farbdichte und bei Analogbelichtung durch von der Belichtungszeit unabhängigen Kontrast auszeichnet.

[0002] Fotopapier wird für die Ausgabe von "digitalen Abzügen" an scannenden Fotobelichtern eingesetzt, bei denen die Belichtungseinheit die Bildinformation pixelweise, zeilenweise mit gebündeltem Licht hoher Intensität (typischerweise aus Gas- oder Diodenlasern bzw. vergleichbaren Einrichtungen) und sehr kurzen Belichtungszeiten pro Pixel (im Bereich Nano- bis Mikrosekunden) auf das Fotomaterial belichtet. Insbesondere bei hohen Dichten tritt dabei das Problem der Linienverwaschung auf. Dieses äußert sich bildmäßig durch eine unscharfe Abbildung von Kanten (z.B. Schriftzügen) im Motiv und wird anschaulich durch "Überstrahlung", "Ausblutung", "Saumbildung", "Verschmierung", "Unschärfe" etc. beschrieben. Dies limitiert den ausnutzbaren Dichteumfang des Fotopapiers. Fotomaterialien für die Ausgabe von "digitalen Abzügen" mit hoher Bildqualität an scannenden Fotobelichtern mit LEDs oder Lasern dürfen daher bei hoher Farbdichte (Schwärzung) nur eine geringe Linienverwaschung aufweisen.

Methode zur Messung der Linienverwaschung

[0003] Im folgenden wird ein Meßmethode angegeben, die die Messung der Linienverwaschung für reflektierendes Fotomaterial (Fotopapier) erlaubt. Diese geht von der Beschreibung einer Messung für das analoge Problem bei einem transparenten Fotomaterial aus (siehe H. Frieser, Photographische Informationsaufzeichnung, R. Oldenbourg Verlag, München (1975), S. 266ff). Die Bestimmung der Verwaschung wird dabei auf eine makro-densitometrische Messung zurückgeführt. Dazu werden nebeneinander, mit gleichem stufenförmigen Intensitätsverlauf (RGB-Werte) für die aufbelichteten Strukturen zwei Motive aufbelichtet:

1. ein Linienraster mit Rasterlinien und Zwischenräumen der jeweiligen Breite b_0 [mm], der im folgenden als "Rasterstufenkeil" bezeichnet wird, sowie

2. homogen ausgefüllte Flächen ("Vollstufenkeil").

[0004] Am Vollstufenkeil werden die Status-A-Dichten D_F der Stufen nach einer definierten RGB-Belichtung bestimmt. Am Rasterstufenkeil werden die Dichten D_R eines mit eben diesen RGB-Werten aufbelichteten Rasterlinienmusters bestimmt. Nach Frieser (s.o.) kann auf Basis einer solchen makro-densitometrischen Messung an Rasterlinienfeldern eine effektive (mikroskopische) Linienverbreiterung $0 < \Delta b < b_0$ bestimmt werden. Diese ist durch die Anteile der reflektierten Intensität bestimmt, die bei einer jeden Rasterstufe von den Rasterstrichen selbst, d.h. T_0 , und von den Zwischenräumen, d.h. T_1 , herrührt (siehe Abbildung 1).

[0005] Als Dichte einer Rasterstufe ergibt sich:

$$D_R = -\log(T_R) = -\log\left(\frac{1}{2} \{T_1[1 - \Delta b/b_0] + T_0[1 + \Delta b/b_0]\}\right) \quad (1)$$

[0006] Bei einem idealen Fotomaterial ohne Verwaschung wäre $\Delta b = 0$ und es folgt:

$$D_R^* = -\log\left(\frac{1}{2} \{T_1 + T_0\}\right) \quad (2)$$

Wegen $10^{-D_{\min}} = T_1 > T_0$ würde sich daher bereits bei mittleren Rasterliniendichten die konstante Dichte $0,3 + D_{\min}$ asymptotisch einstellen.

[0007] Die Differenz aus (1) und (2), die Größe $D_R - D_R^*$, stellt für jede Stufe den Dichteunterschied aufgrund von Linienverwaschung dar (siehe Abbildung 2).

[0008] Für $T_1 > T_0$ läßt sich daraus die effektive Linienverbreiterung

$$\Delta b = b_0(1 - 10^{D_R^* - D_R}) \quad (3)$$

für jede Stufe auswerten. Durch stufenweise Auftragung von (3) gegen die Dichte des entsprechenden Vollfeldes D_F kann die nutzbare Maximaldichte D_F^{nutz} eines Materials direkt ermittelt werden (siehe Abbildung 3). Als tolerierbare Linienverbreiterungen gemäß (3) wurden durch visuelle Beurteilung $\Delta b = 0,10$ mm für Gelb (G), Purpur (P) und Blaugrün

(B) festgestellt.

Realisierung

Belichtung

[0009] Zur Belichtung wird ein üblicher Laser-Belichter (Fa. Cymbolic Science, Vancouver (Kanada) Modell CSI Light Jet 2080) mit folgender Spezifikation laut Herstellerangaben eingesetzt:

Farbe	Laser-System	Wellenlänge	maximale Leistung	Strahl-Durchmesser (FWHM)
Blau	Argon Ion	458 nm	150 μ W	25 μ m
Grün	Helium-Neon	543 nm	80 μ W	25 μ m
Rot	Helium-Neon	633 nm	2600 μ W	25 μ m

- Papier: festliegend auf der Innenseite eines Halbzylinders
- Strahlmodulation: 8 bit Akusto-Optischer Modulator (AOM)
- Strahlmischung von Blau, Grün und Rot nach der jeweiligen Strahlmodulation
- Strahlfokussierung durch Linsen
- x-Ablenkung (Linienweise "Fast-Scan"): rotierendes Spiegel-polygon mit 2000 rpm
- y-Ablenkung (Slow-Scan): Lineare Verschiebung des Spiegel-Polygons entlang der Zylinderachse
- Auflösung 1016 dpi, Belichtungszeit je Pixel: 400 +/- 100 ns
- linearer Punkt-Überlapp ca. 30 %
- Der Belichter wird im leistungslinearen Modus bezüglich RGB (RGB = Rot, Grün, Blau), d.h. ohne eine material-spezifische Gerätekalibrierung ("Linearisierung") betrieben. Die maximale Belichtungsleistung für die drei Farbkanäle wird im Hinblick auf die unterschiedlichen Materialempfindlichkeiten für Gelb, Purpur und Blaugrün so reduziert, daß einerseits die Maximaldichte des Materials erreicht werden kann und andererseits beim Belichten eines identischen RGB-Tripels (z.B. RGB = (100, 100, 100)) ein zumindest näherungsweise neutrales Motiv entsteht (Blau: 6,5 μ W, Grün: 10,4 μ W, Rot: 680 μ W).

[0010] Entsprechend der Bedingung $0 < \Delta b < b_0$ wurde für das Rasterlinien-Testbild $b_0 = 0,25$ mm gewählt. Das entspricht einer Ortsfrequenz von 2 Linienpaaren/mm. Die Linien des Rasters werden in Fast-Scan-Richtung geschrieben, so daß die wirksame gerätetechnische Verwaschung dem Strahldurchmesser entspricht. Diese kann aufgrund der verwendeten Auflösung von 1016 dpi (= Ortsfrequenz 20/mm) gegenüber der materialeigenen Verwaschung vernachlässigt werden.

[0011] Das Prüfmotiv besteht aus je einem 29-stufigen Rasterstufenkeil und Vollflächenkeil. Das Motiv wird mit einem üblichen Programm (z.B. Photoshop®) erstellt, mit dem scannenden Fotobelichter auf ein Fotopapier aufbelichtet und dieses anschließend in einem AgfaColor-Prozeß 94 verarbeitet. Stufe 1 erhält keine Belichtungsintensität (RGB = 255) und realisiert daher $D_{\min}$, Stufe 29 (RGB = 9) erhält die maximale Belichtungsintensität. Jede Pixellinie wurde in einem Durchlauf belichtet (unter Vernachlässigung des Linienüberlapps). Analog zu dem skizzierten neutralen Prüfmotiv wurden Farbauszüge für die Farben Gelb, Purpur und Blaugrün sowie für Neutral belichtet, indem die komplementären RGB-Kanäle konstant auf 255 (ohne Belichtung) gesetzt wurden. Die Größe eines Stufenfeldes beträgt 20,0 x 6,35 mm.

[0012] Die Abbildungen zeigen:

Fig. 1: Strichbreite b_0 und effektive Linienverbreiterung Δb durch Verwaschung

Fig. 2: Auswertung des Dichtezuwachses aufgrund von Linienverwaschung; Darstellung der Dichten gegen Stufe des Prüfmotivs (links) bzw. gegen Dichte des entsprechenden Vollfeldes (rechts)

- gemessene Dichte D_F Vollfeld
- gemessene Dichte D_R des Rasterfelds mit Verwaschung
- o theoretische Dichte D_R^* des idealen Rasterfelds ohne Verwaschung
- ◇ Dichtezuwachs $D_R - D_R^*$ aufgrund Linienverwaschung

Fig. 3 Ermittlung der nutzbaren Maximaldichte D_F^{nutz} aus der Linienverbreiterung Δb am Beispiel der Gelbdichte.

Stand der Technik und Aufgabe

[0013] Es ist aus EP 774 689 bekannt, daß zur Erzielung einer höheren Farbdichte bei der pixelweisen Belichtung mit gebündeltem Licht hoher Intensität (typischerweise aus Gas-, Diodenlasern, LED bzw. vergleichbaren Einrichtungen) und sehr kurzen Belichtungszeiten pro Pixel (typischerweise im Nano- bis Mikrosekundenbereich) die Gradation der lichtempfindlichen Schichten des verwendeten Colornegativ-Papiers in dem Belichtungszeit-Bereich möglichst steil sein soll.

[0014] Eine gängige Methode zur Aufsteilung der Gradation der lichtempfindlichen Schichten in Colornegativ-Papieren ist die Erhöhung der Silberhalogenid- bzw. Farbkupplermenge in den lichtempfindlichen Schichten. Nachteile dieser Methode sind: erhöhte Materialkosten und Verschlechterung der Verarbeitungsstabilität (Fluktuation der Sensitometrie je nach Verarbeitungsprozeß und je nach Prozeßschwankung innerhalb eines Betriebs), insbesondere bei Farbwicklungszeiten unter 45 sec. Wegen des hohen Kontrastes ist ein solches Material für eine analoge Belichtung nicht geeignet.

[0015] Aus US 5 759 762 ist bekannt, daß in Anwesenheit eines wasserlöslichen Disulfides z.B. Glutaramidophenyl-disulfid, die Dotierung mit Komplexen des Typs $(Me_2NH_2)_n(AgCl_n)$ in AgCl-Emulsionskörnern die Stabilität des Materials bei Laserbelichtung verbessern kann.

[0016] Es ist weiterhin aus EP 350 046 und US 5 500 329 bekannt, daß die Gradation im Belichtungsbereich von Sekunden oder Millisekunden durch Dotierung der Silberhalogenide mit Metallionen von Metallen der Gruppe VIII oder von Übergangsmetallen der Gruppe II des Periodensystems der Elemente aufsteilen kann. Es wurde aber gefunden, daß bei kürzeren Belichtungszeiten ein μ sec- bis nano-sec-Bereich die Gradation trotz Dotierung verflacht und die Empfindlichkeit geringer wird.

[0017] Aufgabe der Erfindung war, ein Material sowohl für die digitale Belichtung, insbesondere die Laserbelichtung, als auch für integrale Belichtung bereitzustellen, das sich durch eine hohe Farbdichte bei Laserbelichtung und einen bei integraler Belichtung von den Belichtungszeiten unabhängigen Kontrast auszeichnet.

[0018] Überraschenderweise wird diese Aufgabe gelöst, wenn das eingangs beschriebene farbfotografische Material wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht enthält, die bei integraler Belichtung Solarisation aufweist.

[0019] Unter Solarisation versteht man, daß die Farbdichte mit zunehmender Belichtungsintensität bei konstanter Belichtungszeit bzw. mit längerer Belichtungszeit bei konstanter Belichtungsintensität abnimmt (T.H. James, The Theory of the Photographie Process, Seiten 182-184; Macmillan Publishing C. Inc., Forth Edition).

[0020] Gegenstand der Erfindung ist daher ein negativ entwickelndes farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, dessen Silberhalogenide zu wenigstens 95 Mol-% aus AgCl bestehen, das wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine rot empfindliche, wenigstens einen Blaugrünpuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht enthält, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht bei integraler Belichtung Solarisation aufweist.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht, die Solarisation aufweist, wenigstens 0,1 mmol AgI pro mol AgCl.

[0022] Die Silberhalogenidemulsion der Solarisation aufweisenden Silberhalogenidemulsionsschicht enthält vorzugsweise Silberhalogenidkörner aus mindestens zwei unterschiedlich gefällten Zonen.

[0023] Diese Silberhalogenidemulsion wird vorzugsweise durch eine Vorfällung und anschließende Auffällung eines Silberhalogenids erzeugt, wobei die Auffällung insbesondere durch Umlösen einer sehr feinkörnigen Silberhalogenidemulsion (Mikratemulsion) auf die Vorfällung erfolgt.

[0024] Die Vorfällung ist bevorzugt eine homodisperse, kubische Silberhalogenidemulsion mit wenigstens 95 Mol-% AgCl und höchstens 4 mol-% AgI. Die Mikratemulsion ist bevorzugt eine homodisperse Silberhalogenidemulsion mit wenigstens 90 Mol-% AgCl und höchstens 8 Mol-% AgI (Rest ist AgBr) und einem mittleren Korndurchmesser (Durchmesser der volumengleichen Kugel) von 0,05 μ m bis 0,2 μ m.

[0025] Die fertige Silberhalogenidemulsion ist vorzugsweise homodispers und kubisch, enthält Silberhalogenidkörner mit wenigstens 95 Mol-% AgCl und einer Kantenlänge der Würfel von 0,20 μ m bis 2 μ m.

[0026] Das Mol-Verhältnis der äußeren Zone zu dem restlichen Silber der Körner beträgt insbesondere 1:24 bis 6:1.

[0027] Mindestens eine Zone der genannten Silberhalogenidemulsion wird vorzugsweise mit wenigstens einer Art von Ionen oder Metallkomplexen der Metalle der Gruppen VIII und IIB oder der Metalle Re, Au, Pb oder Tl dotiert.

[0028] Bei der Dotierung mit mehr als einer Art von Ionen bzw. Metallkomplexen aus den Metallen der Gruppe VIII und IIB oder der Metalle Re, Au, Pb oder Tl können die Ionen bzw. Metallkomplexe in einer Zone oder getrennt in mehrere Zonen gegeben werden.

[0029] Bevorzugte Ionen bzw. Metallkomplexe sind: Ir^{3+} , Ir^{4+} , Rh^{3+} und Hg^{2+} .

Menge von Ir^{3+} , Ir^{4+} , Rh^{3+} :

von 5 nmol/mol Ag bis 50 μ mol/mol Ag, vorzugsweise von 10 nmol/mol Ag bis 500 nmol/mol Ag

Menge von Hg^{2+} :

von 0,5 $\mu\text{mol/mol}$ Ag bis 100 $\mu\text{mol/mol}$ Ag, vorzugsweise von 1 $\mu\text{mol/mol}$ Ag bis 30 $\mu\text{mol/mol}$ Ag

Art der Zugabe von Ir^{3+} , Ir^{4+} , Rh^{3+} und Hg^{2+} :

in NaCl-Einlaufung

[0030] Bevorzugt wird eine innere Zone, insbesondere der Kern mit Hg^{2+} und eine äußere Zone, insbesondere die äußerste Zone mit Ir^{3+} , Ir^{4+} und/oder Rh^{3+} dotiert.

[0031] Die bevorzugte AgI-Menge der bevorzugten Ausführungsform beträgt 0,01 bis 20 mmol pro mol AgCl, insbesondere 0,1 bis 5 mmol AgI pro mol AgCl.

[0032] Die Bestimmung der unterschiedlichen Dotierung von Kern und Hülle einer Silberhalogenidemulsion, bei der die Halogenidzusammensetzung von Kern und Hülle gleich oder zumindest sehr ähnlich ist, kann wie folgt vorgenommen werden:

1. Methode

[0033] Die Silberhalogenidkörner werden mit geeigneten Silberhalogenidlösungsmitteln, z.B. einer verdünnten wässrigen Thiosulfatlösung, fraktioniert aufgelöst. In den Lösungen wird mittels ICP-MS Art und Menge des Dotierungsmetalls, bzw. der Dotierungsmetalle bestimmt.

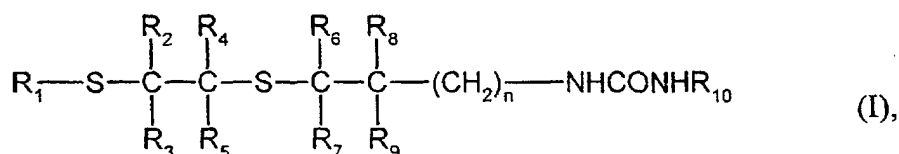
2. Methode

[0034] Als direkte Methoden ohne Auflösung der Silberhalogenidkörner kommen die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) und die "Sputtered Neutral-Massenspektrometrie" (SNMS) in Betracht.

[0035] Auch kombinierte Methoden sind denkbar.

[0036] Die Umlösung wird mit NaCl-Lösung bzw. einem Bisthioether durchgeführt.

[0037] Die Bisthioether entsprechen der Formel (I)



worin

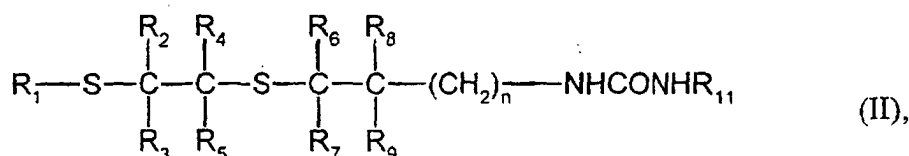
R_1 einen Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest mit nicht mehr als 8 C-Atomen oder $-\text{C}(\text{R}_6, \text{R}_7)-\text{C}(\text{R}_8, \text{R}_9)-(\text{CH}_2)_n\text{NHCONHR}_{10}$,

R_2 bis R_9 , H oder Alkyl mit nicht mehr als 3 C-Atomen oder paarweise die Glieder eines Fünf- oder Sechsrings,

R_{10} Wasserstoff oder einen Substituenten und

n 0 oder 1 bedeuten.

[0038] Innerhalb der Formel (I) sind Verbindungen der Formel (II) bevorzugt

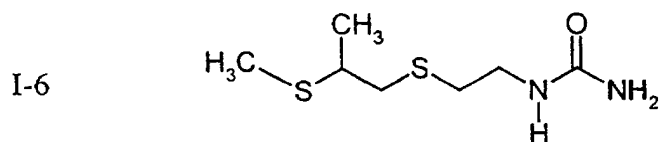
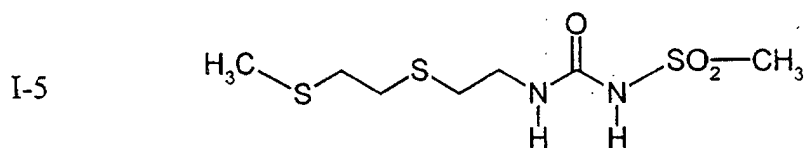
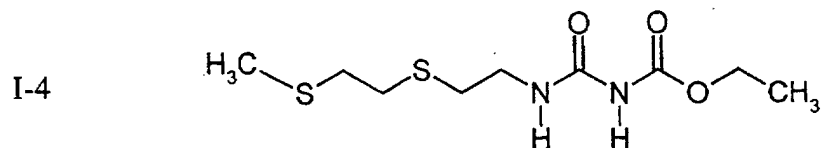
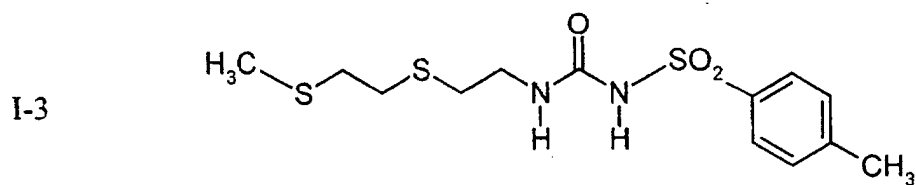
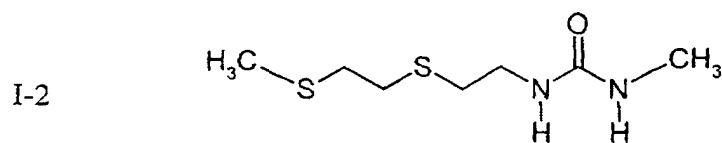
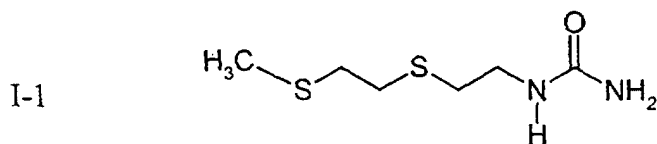


worin

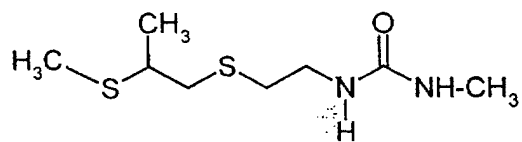
R₁ bis R₉ und n die vorstehend genannte Bedeutung besitzen und

R₁₁ H, eine Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylgruppe mit nicht mehr als 6 C-Atomen, eine Acyl-, Alkoxy-carbonyl-, Carbamoyl- oder Sulfonylgruppe bedeutet.

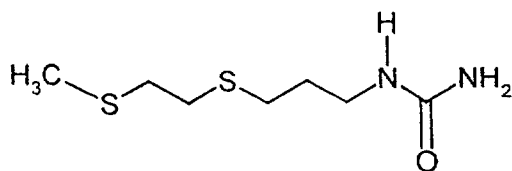
[0039] Geeignete Verbindungen der Formeln (I) oder (II) sind



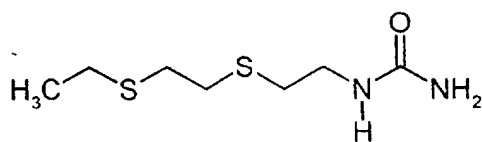
I-7



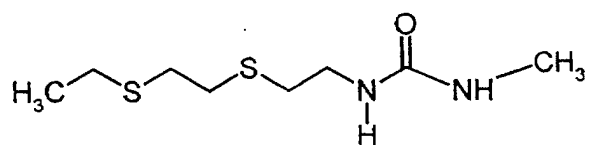
I-8



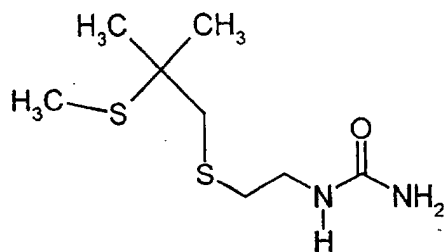
I-9



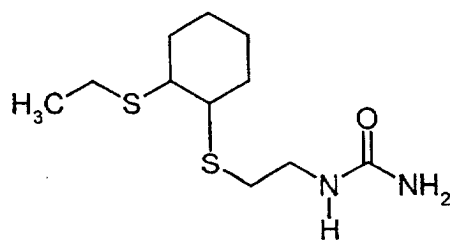
I-10



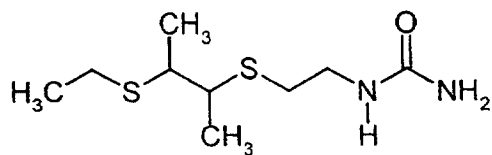
I-11



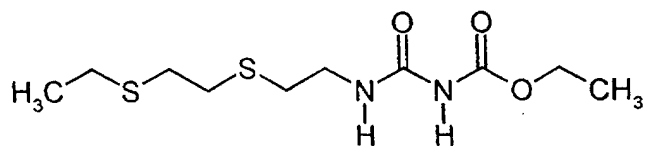
I-12



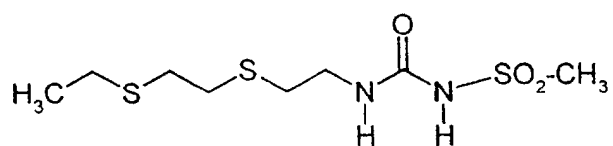
I-13



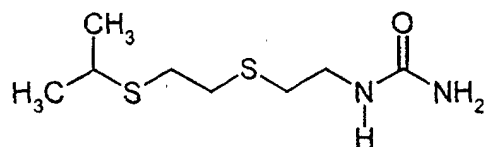
I-14



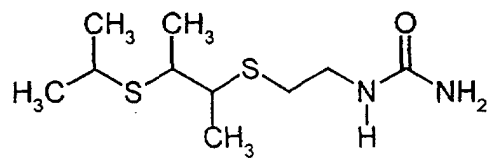
I-15



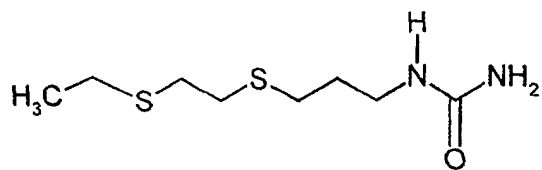
I-16



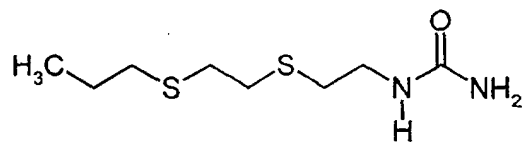
I-17



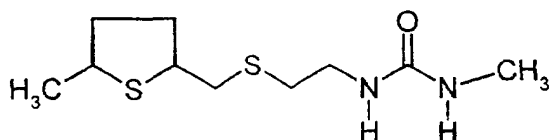
I-18



I-19



I-20



I-21 $C_2H_5-S-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-NHCO-(CH_2)_2-COOH$.

[0040] Vorzugsweise ist das farbfotografische Material ein Kopiermaterial.

[0041] Die fotografischen Kopiermaterialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien sowie mit Polyethylen oder Polyethylenterephthalat beschichtetes Papier. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 dargestellt.

[0042] Die farbfotografischen Kopiermaterialien weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rottempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; die Schichten können miteinander vertauscht sein.

[0043] Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

[0044] Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286.

[0045] Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89.

[0046] Die Fällung kann 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.

[0047] Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288 und in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farentwickleroxida-tionsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 630 bis 700 nm.

[0048] Die meist hydrophoben Farbkuppler, aber auch andere hydrophobe Bestandteile der Schichten, werden üblicherweise in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wäßrigen Bindemittellösung (üblicherweise Gelatinelösung) emulgiert und liegen nach dem Trocknen der Schichten als feine Tröpfchen (0,05 bis 0,8 µm Durchmesser) in den Schichten vor.

[0049] Geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel, Methoden zur Einbringung in die Schichten eines fotografischen Materials und weitere Methoden, chemische Verbindungen in fotografische Schichten einzubringen, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

[0050] Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxida-tionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

[0051] Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84.

[0052] Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min} -Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

[0053] Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff.

[0054] Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d.h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

[0055] Bevorzugt werden Sofort- oder Schnellhärter eingesetzt, wobei unter Sofort- bzw. Schnellhärtern solche Verbindungen verstanden werden, die Gelatine so vernetzen, daß unmittelbar nach Beguß, spätestens wenige Tage nach Beguß 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 Naßschicht-

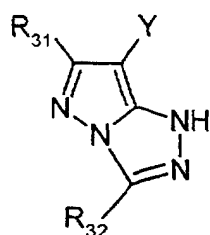
dicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Materials verstanden.

[0056] Geeignete Sofort- und Schnellhärtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294 und in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86.

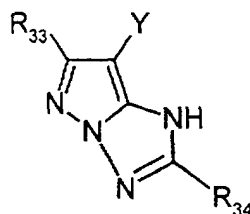
[0057] Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294 sowie in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff. zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht. Das farbfotografische Material nach der Erfindung eignet sich insbesondere für eine Kurzzeitverarbeitung mit Entwicklungszeiten von 10 bis 30 Sekunden.

[0058] Als Lichtquellen für die Belichtung kommen insbesondere Halogen-Lampen oder Laser-Belichter in Betracht.

[0059] Geeignete Purpurkuppler entsprechen den Formeln III oder IV



(III)



(IV)

enthalten, worin

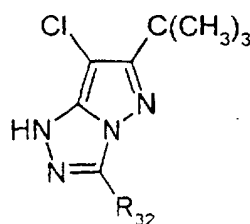
R_{31} , R_{32} , R_{33} und R_{34} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Aroxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxy-carbonyl, Alkylcarbamo-yl oder Alkylsulfamo-yl, wobei diese Reste weiter substituiert sein können und wobei mindestens einer dieser Reste eine Ballastgruppe enthält, und

Y einen von Wasserstoff verschiedenen, bei der chromogenen Kupplung abspaltbaren Rest (Fluchtgruppe) bedeuten.

R_{31} und R_{33} sind vorzugsweise tert.-Butyl; Y ist vorzugsweise Chlor.

[0060] Diese Kuppler sind aufgrund der Farbbrillanz der mit ihnen erzeugten Purpurfarbstoffe an sich besonders vorteilhaft.

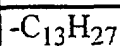
[0061] Bevorzugte Kuppler der Formel III sind solche der nachfolgenden Formel:



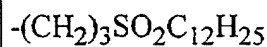
Kuppler

R₃₂

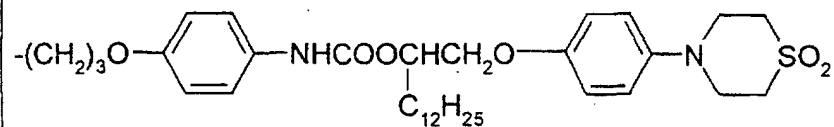
III-1



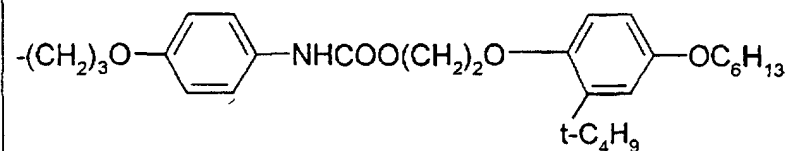
III -2



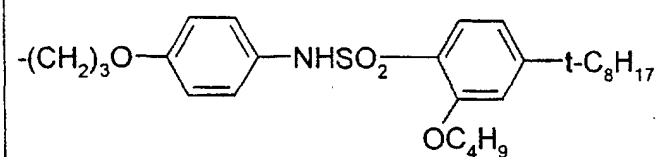
III -3



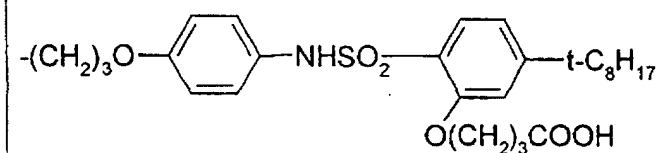
III -4



III -5



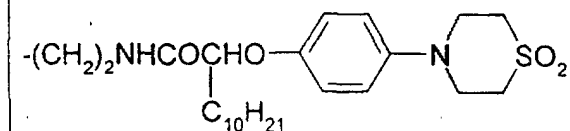
III -6



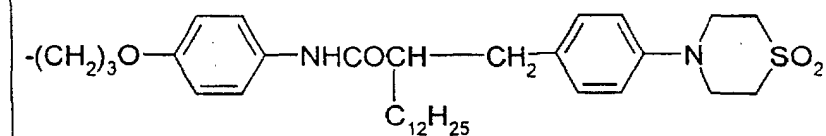
III -7



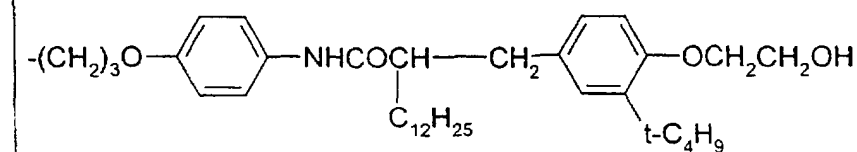
III -8



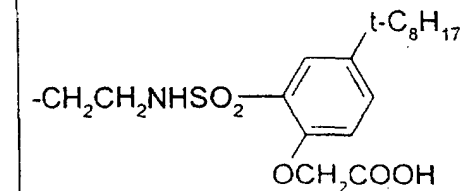
III -9



III -10



III -11



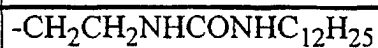
III -12



Kuppler

R₃₂

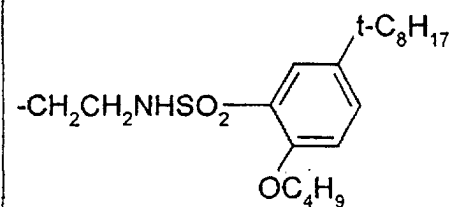
III -13



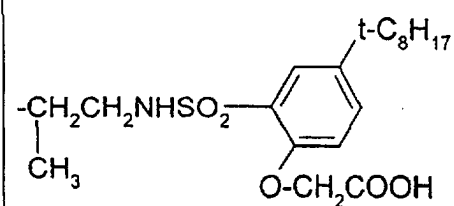
III -14



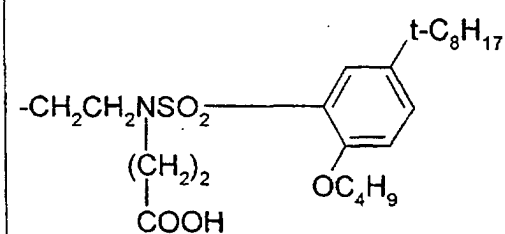
III -15



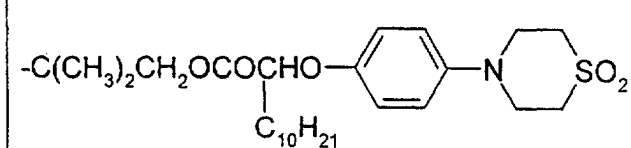
III -16



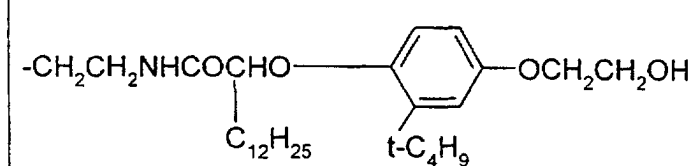
III -17



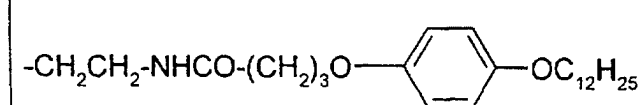
III -18



III -19



III -20

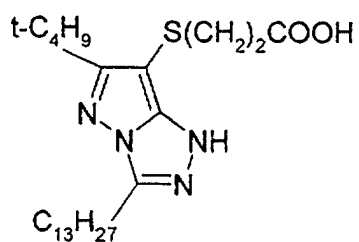


III -21

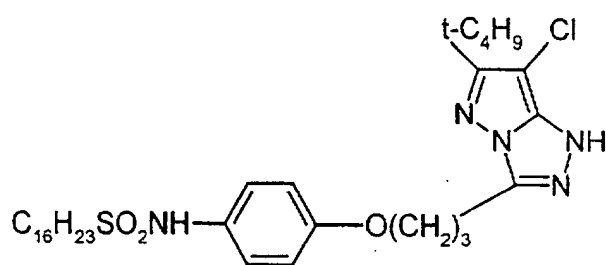


sowie

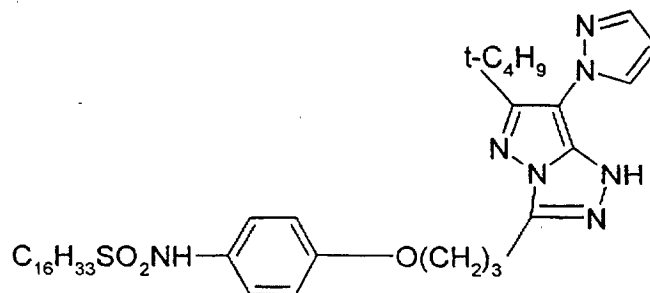
III -22



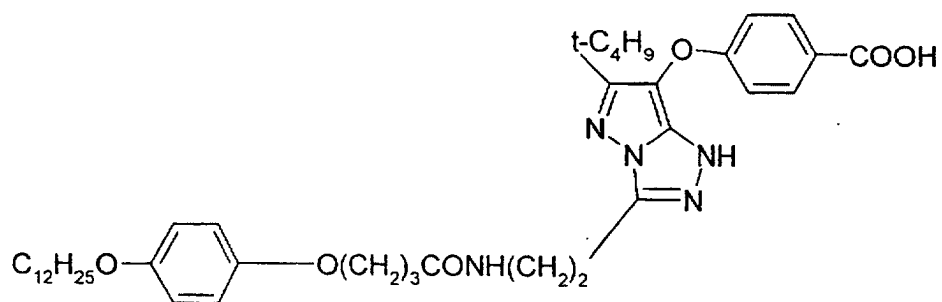
III -23



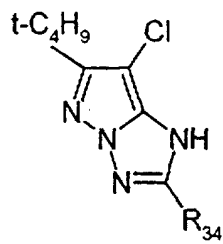
III -24



III -25



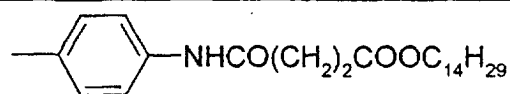
[0062] Geeignete Kuppler der Formel IV sind Kuppler der nachfolgenden Formel:



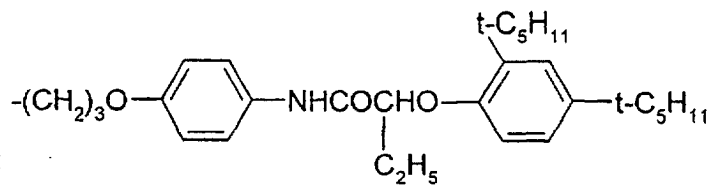
Kuppler

R₃₄

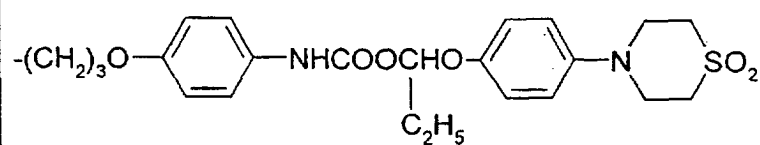
IV-1



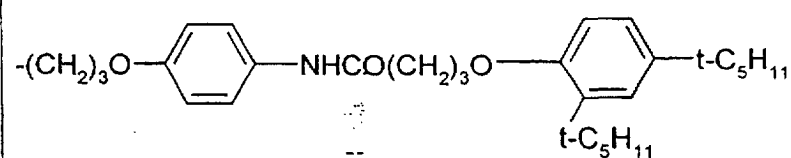
IV -2



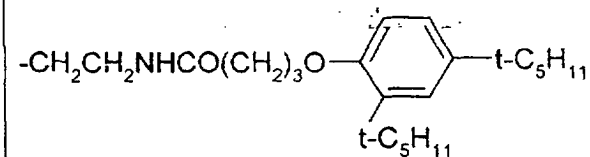
IV -3



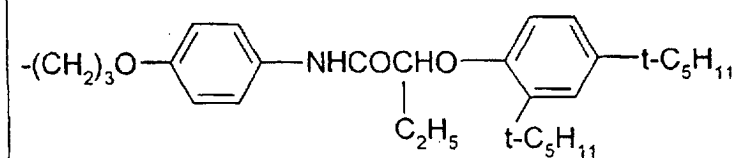
IV -4



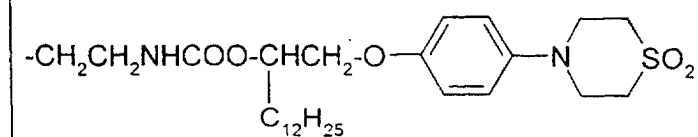
IV -5



IV -6



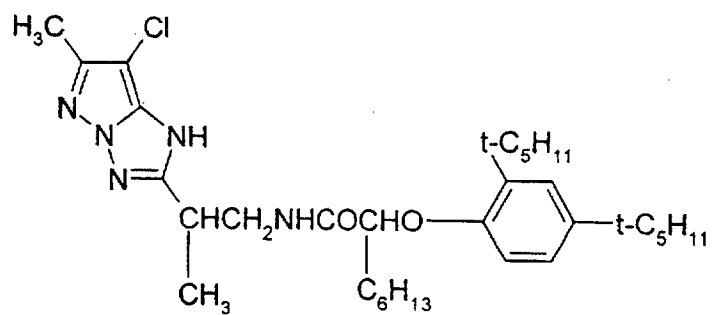
IV -7



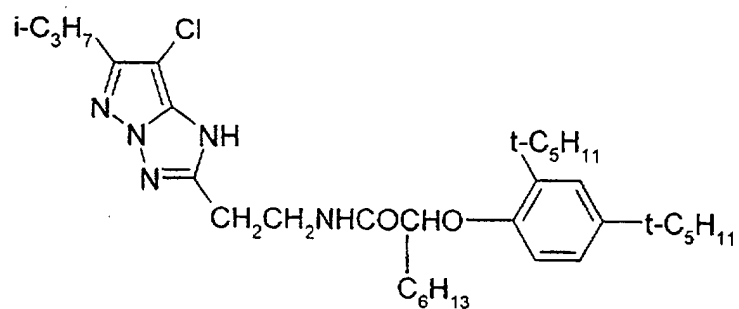
Kuppler	R ₃₄
IV -8	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCHO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-C}_5\text{H}_{11})_2-\text{t-C}_5\text{H}_{11}$ C_2H_5
IV -9	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOC}_{13}\text{H}_{27}$
IV -10	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCHO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-C}_5\text{H}_{11})_2-\text{t-C}_5\text{H}_{11}$ C_4H_9
IV -11	$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
IV -12	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)_2-\text{t-C}_8\text{H}_{17}$
IV -13	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
IV -14	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCHO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-C}_5\text{H}_{11})_2-\text{t-C}_5\text{H}_{11}$ C_2H_5
IV -15	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCHO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
IV -16	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCHO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_{14}\text{H}_{29})_2$ C_6H_{13}
IV -17	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCHO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2-\text{OC}_6\text{H}_{13}$ C_6H_{13}

sowie

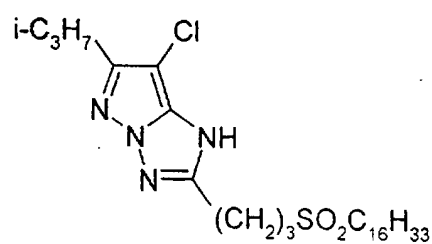
IV -18



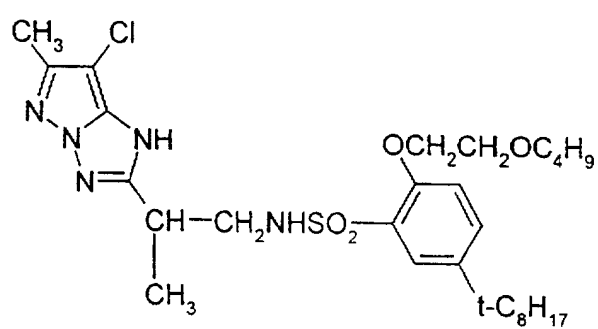
IV -19



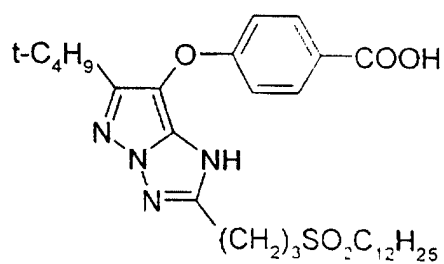
IV -20



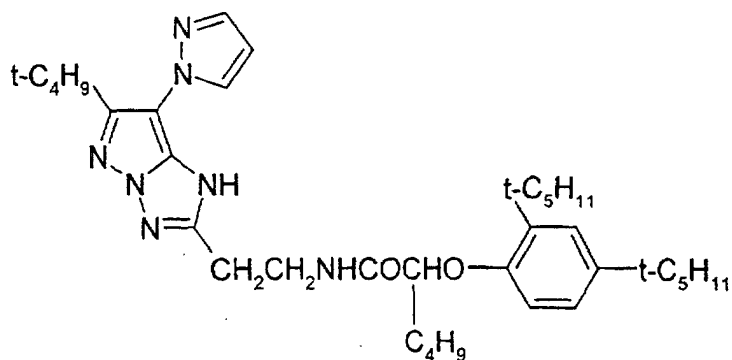
IV -21



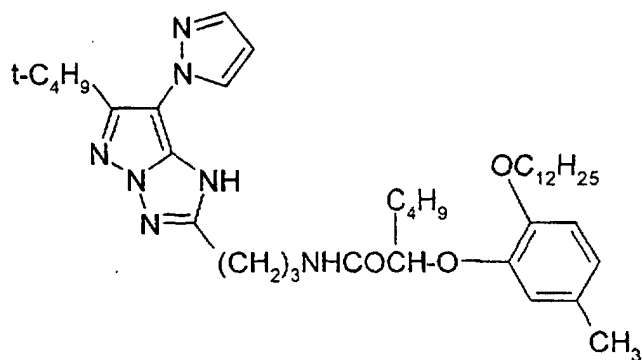
IV -22



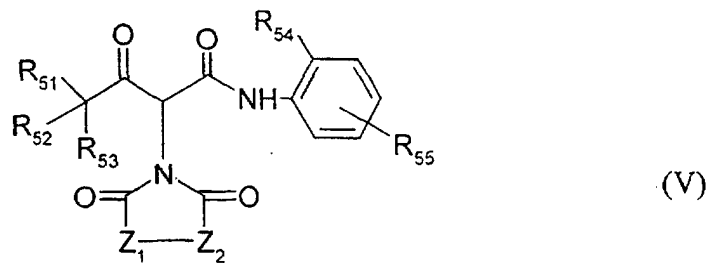
IV -23



IV -24



[0063] Geeignete Gelbkuppler entsprechen der Formel V



in welcher

R_{51} , R_{52} , R_{53}

unabhängig voneinander Alkyl bedeuten oder R_{52} und R_{53} gemeinsam einen drei- bis sechsgliedrigen Ring bilden;

R_{54}

Alkyl, Alkoxy oder Halogen,

R_{55}

Halogen, Alkyl, Alkoxy, Aryloxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbamoyl, Arylcarbamoyl, Alkylsulfamoyl, Arylsulfamoyl;

Z_1

-O-, -NR₅₆-;

Z_2

-NR₅₇- oder -C(R₅₈)R₅₉-;

R_{56} , R_{57} , R_{58} und R_{59}

unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.

R_{51} , R_{52} und R_{53}

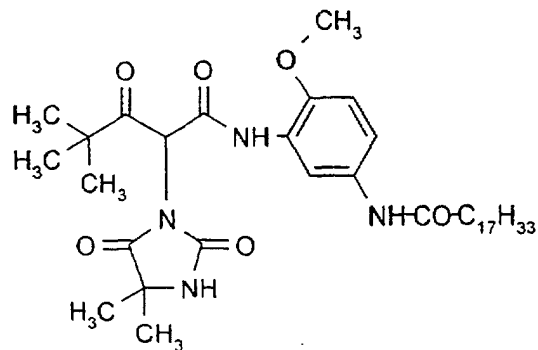
sind vorzugsweise CH₃.

R₅₄ ist vorzugsweise Cl oder OCH₃.

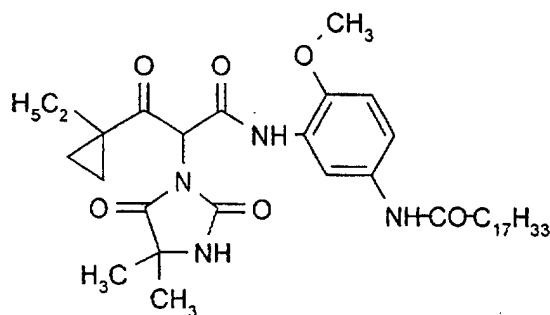
R₅₅ ist vorzugsweise -COOR₆₀, -CONHR₆₀, -SO₂NHCOR₆₀, wobei R₆₀ C₁₀-C₁₈-Alkyl.

5 **[0064]** Beispiele für erfindungsgemäße Gelbkuppler der Formel (V) sind:

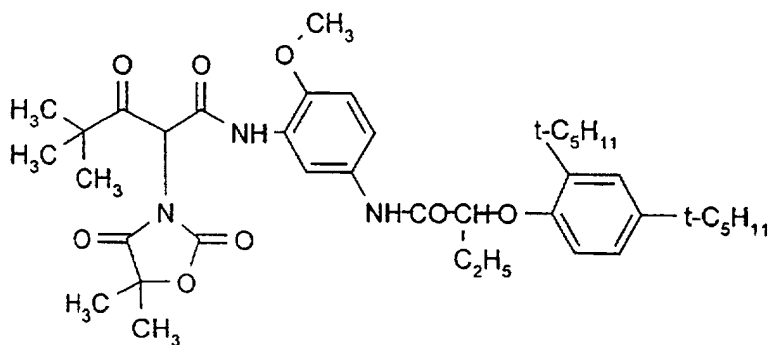
V-1



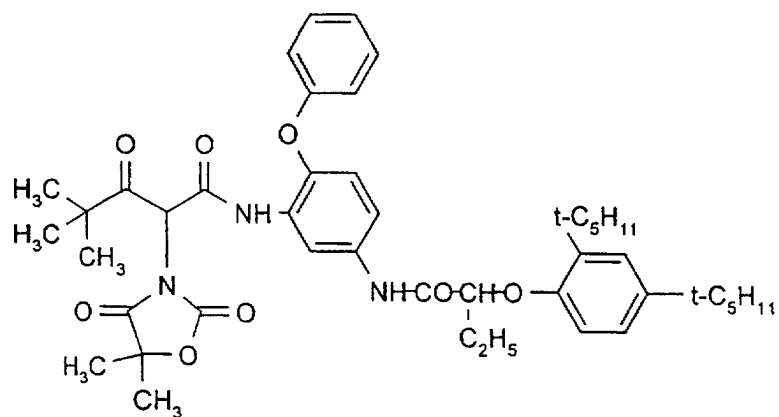
V-2



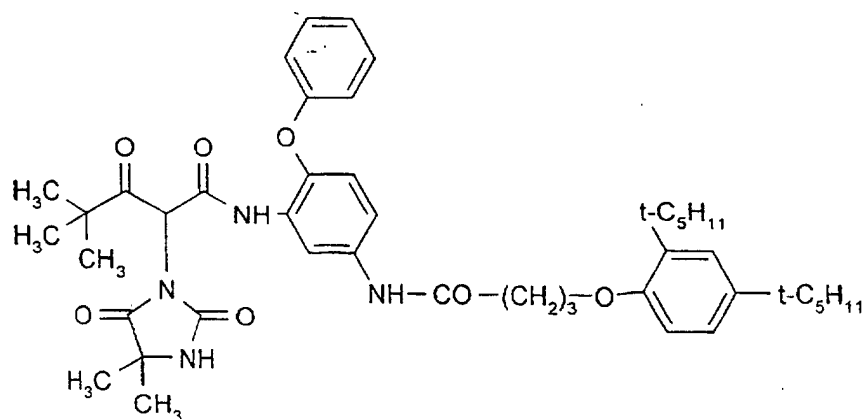
V-3



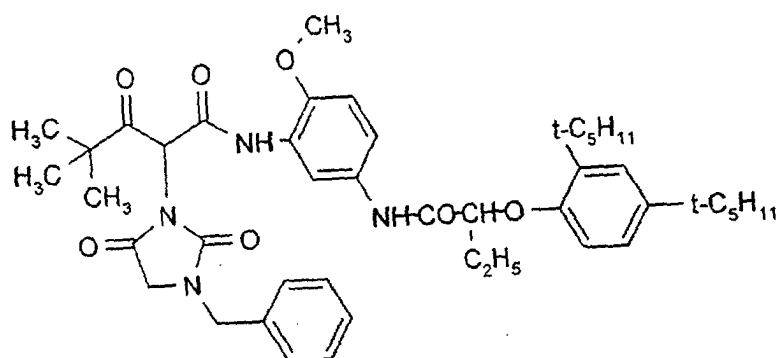
V-4



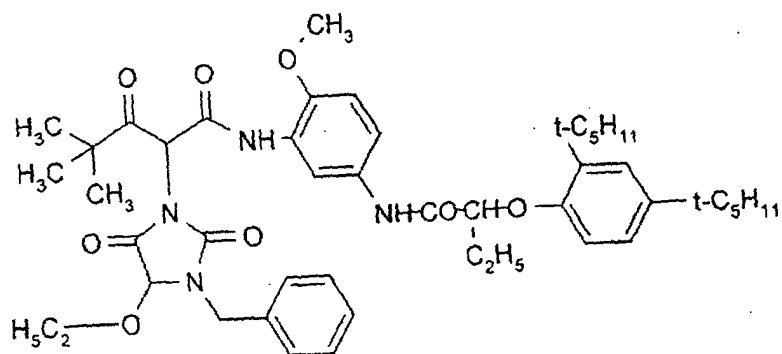
V-5



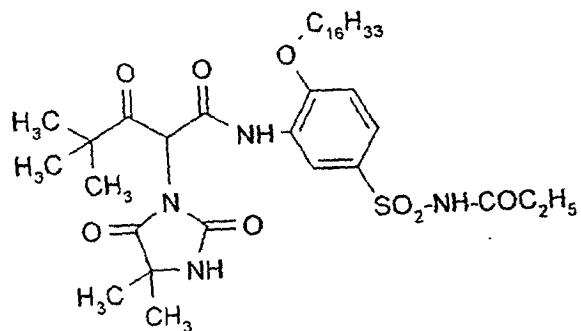
V-6



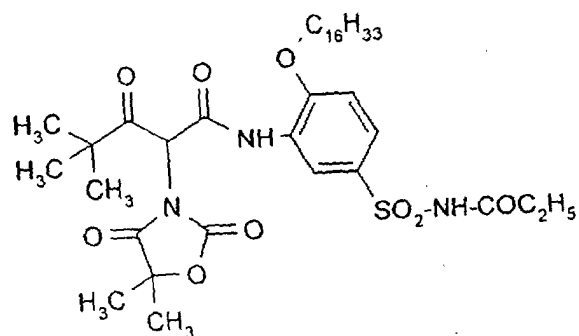
V-7



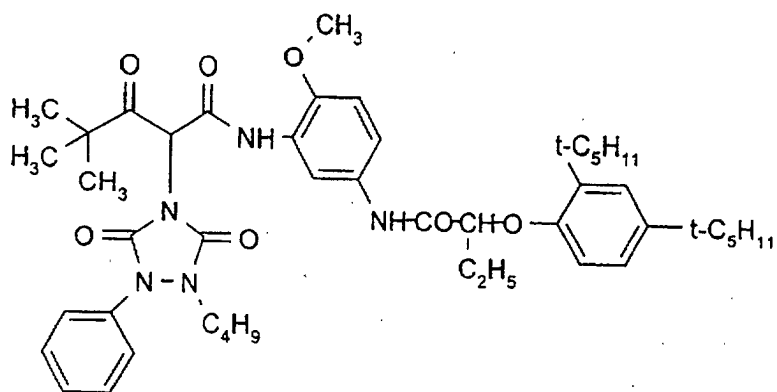
V-8



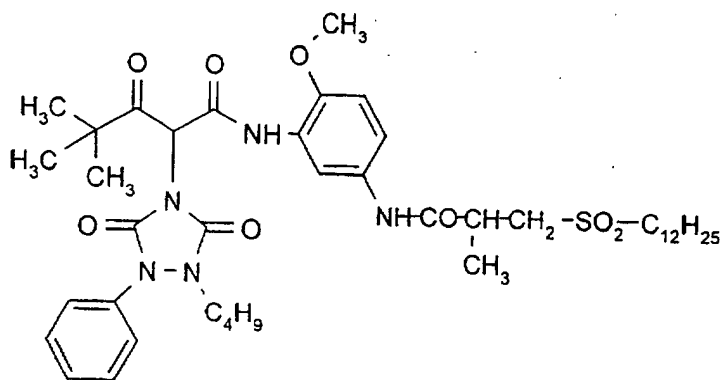
V-9



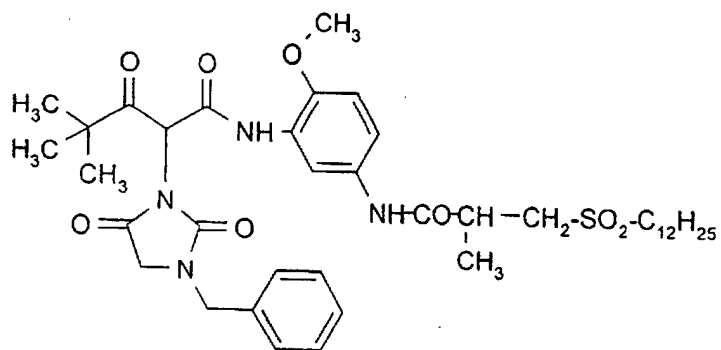
V-10



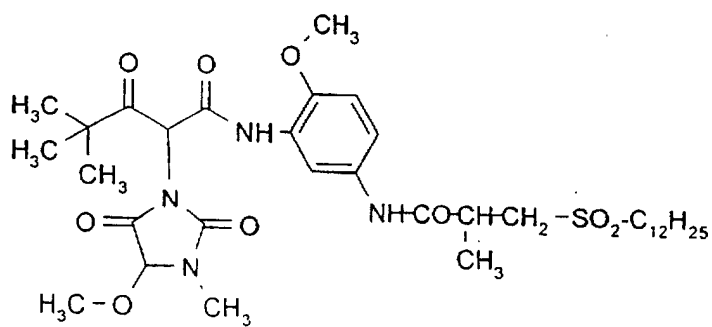
V-11



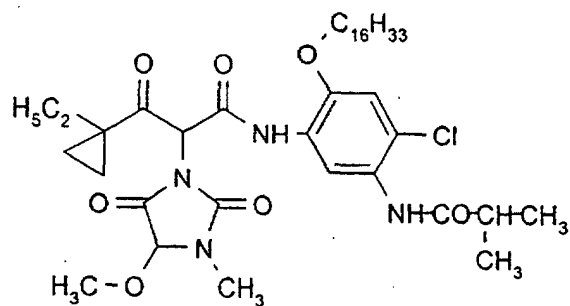
V-12



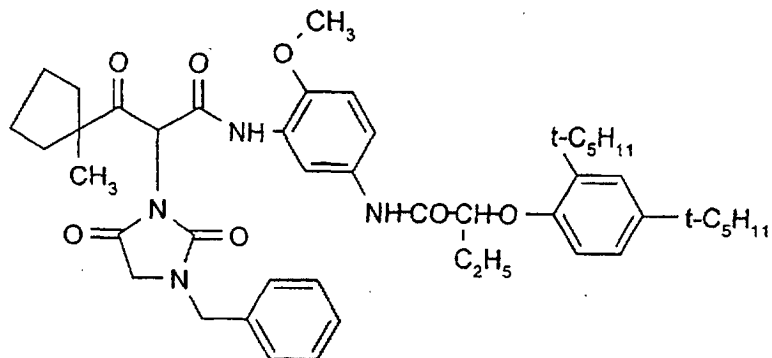
V-13



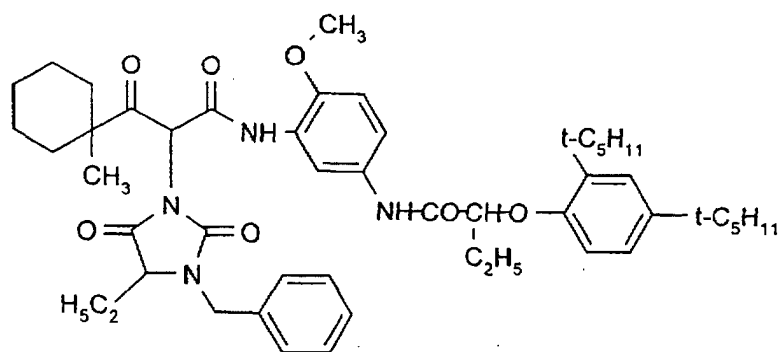
V-14



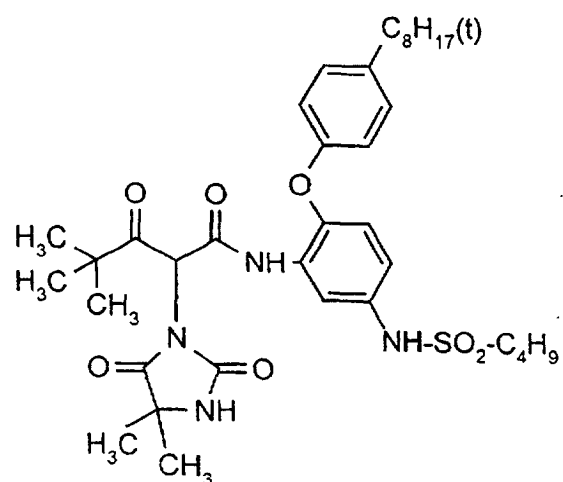
V-15



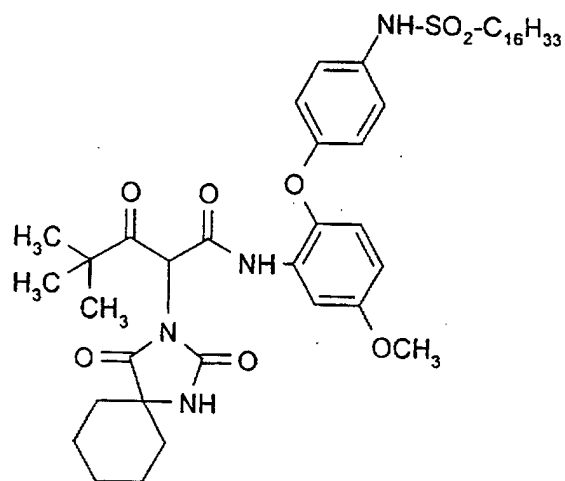
V-16



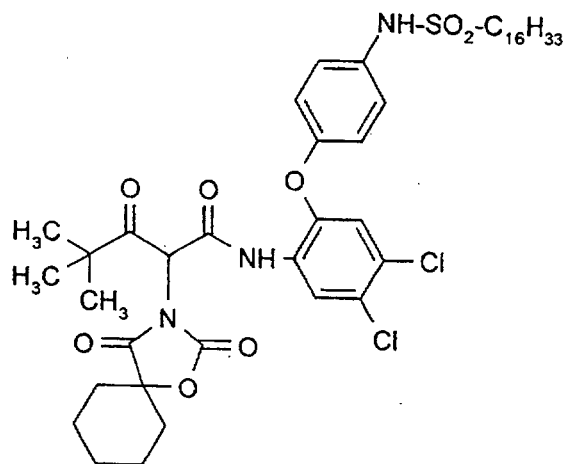
V-17



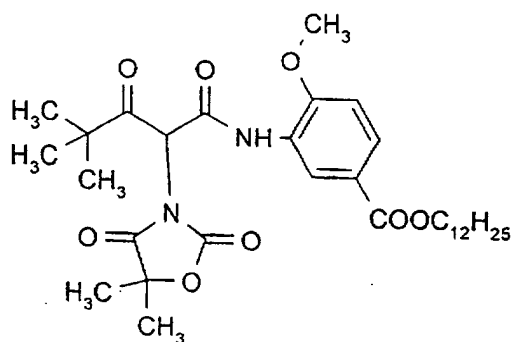
V-18



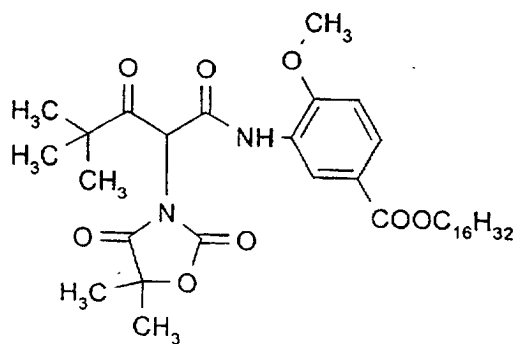
V-19



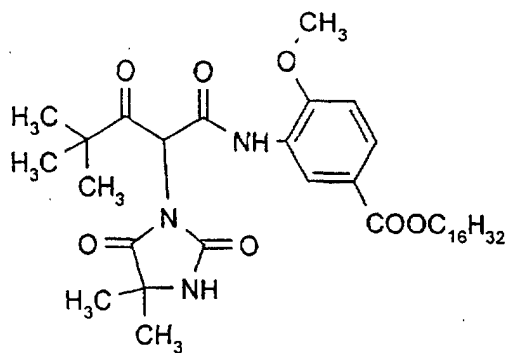
V-20



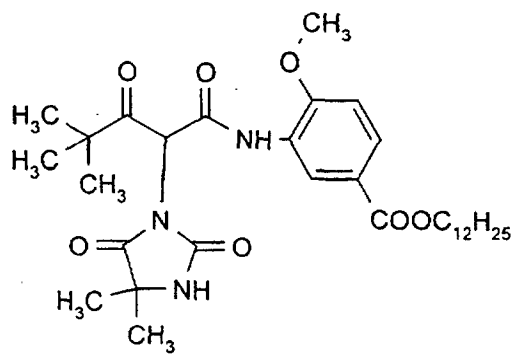
V-21



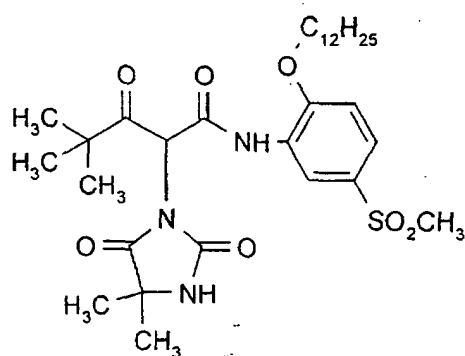
V-22



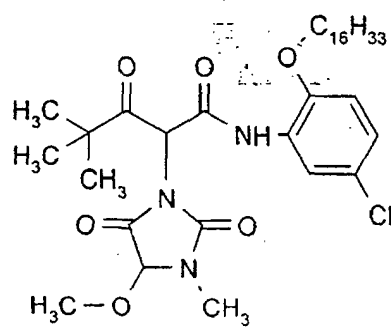
V-23



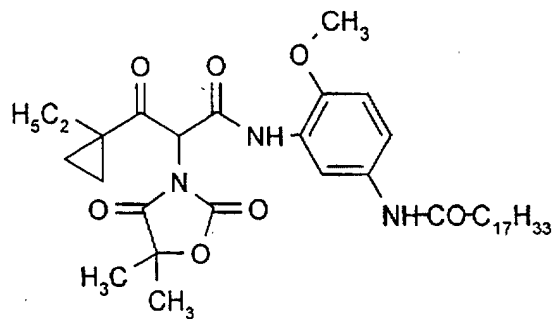
V-24



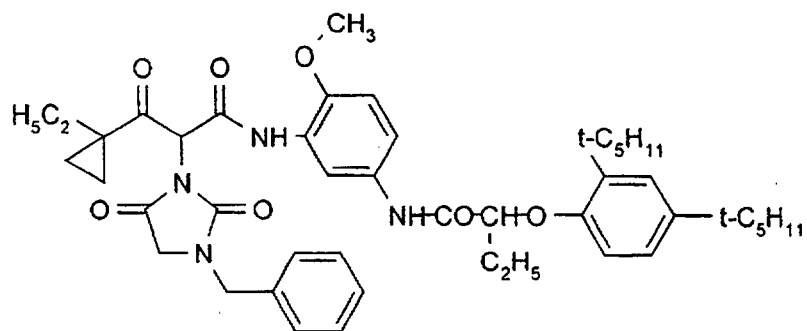
V-25



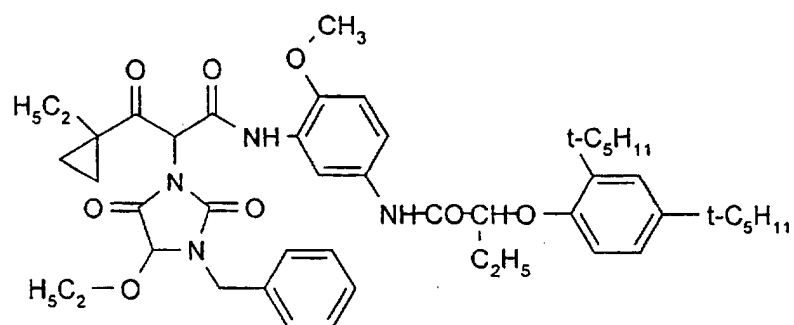
V-26



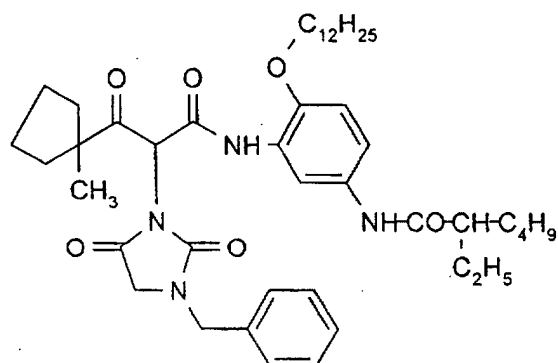
V-27



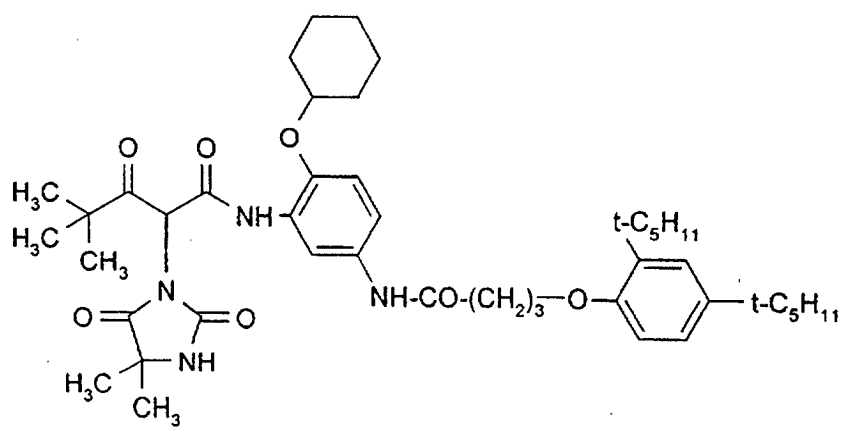
V-28



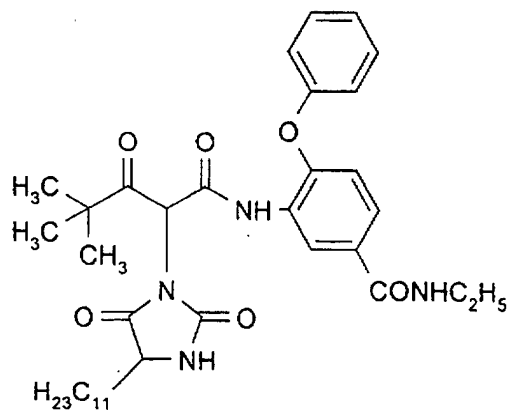
V-29



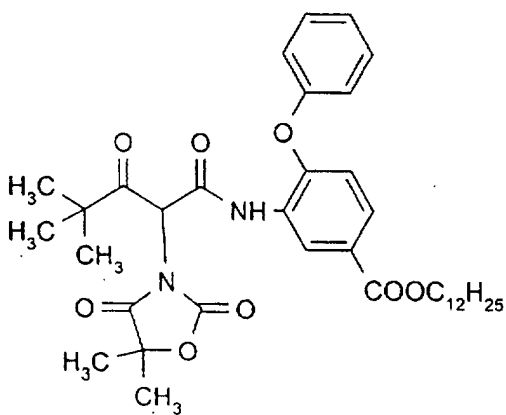
V-30



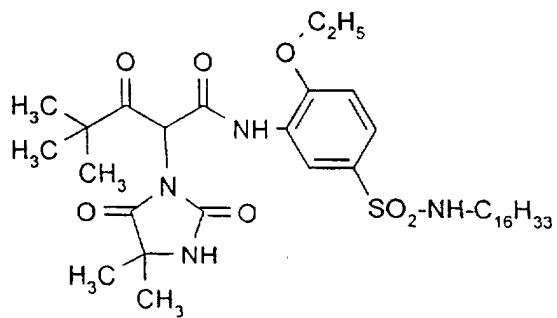
V-31



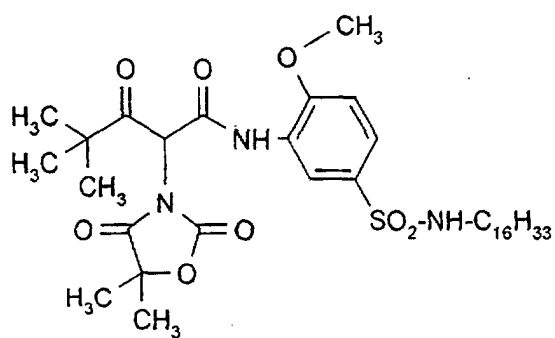
V-32



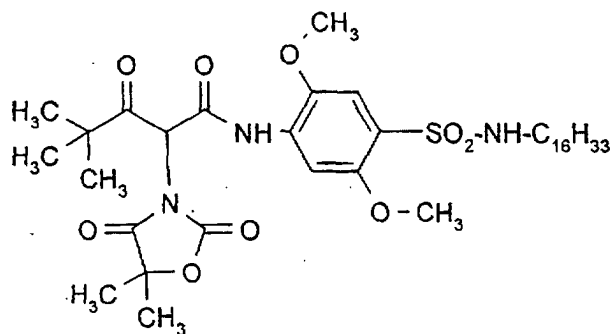
V-33



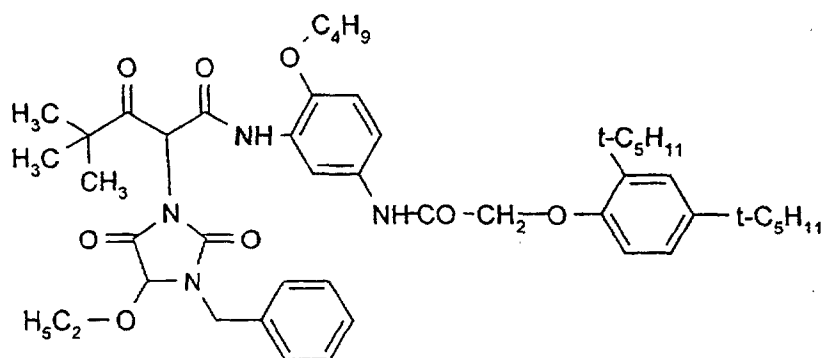
V-34



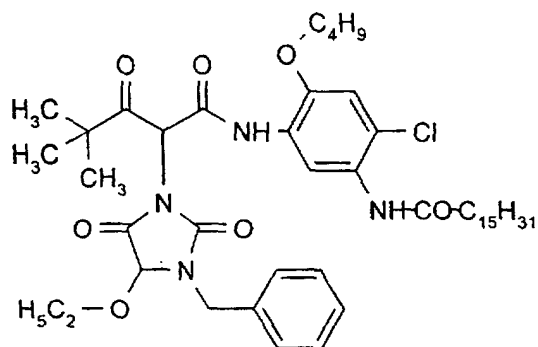
V-35



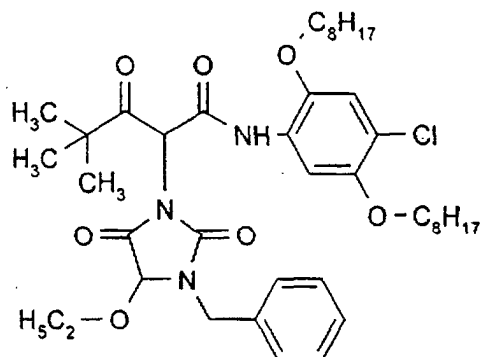
V-36



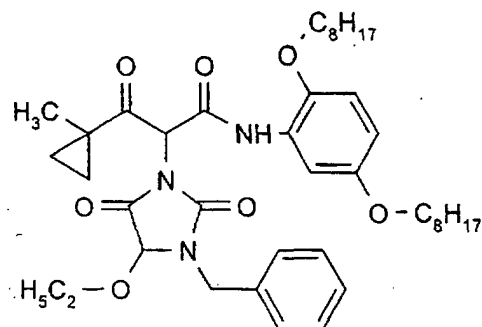
V-37



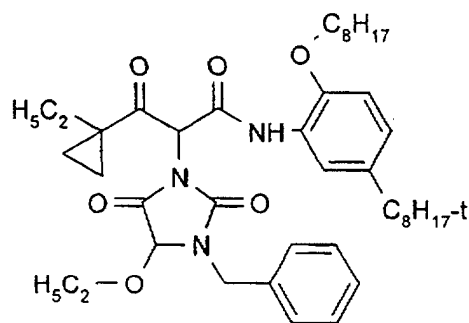
V-38



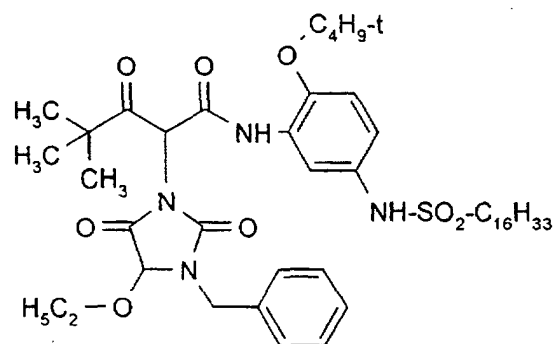
V-39



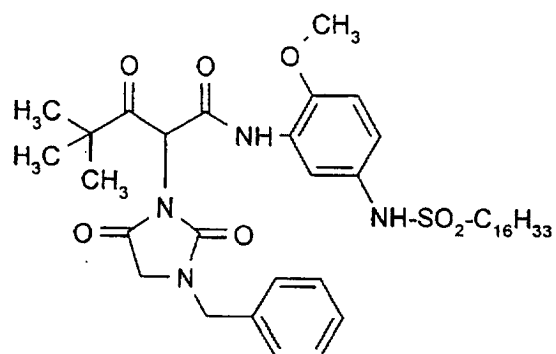
V-40



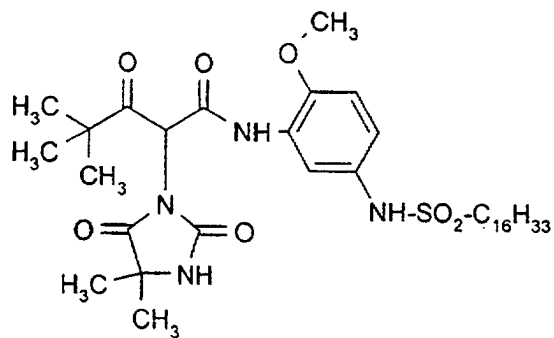
V-41



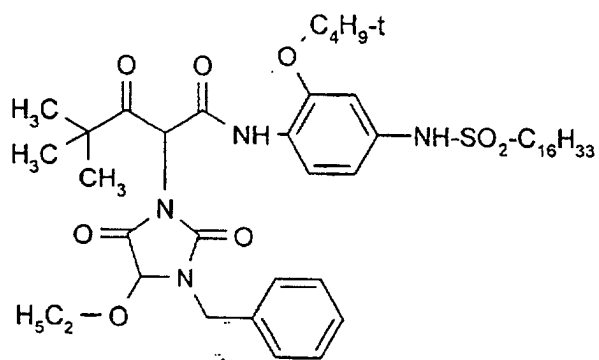
V-42



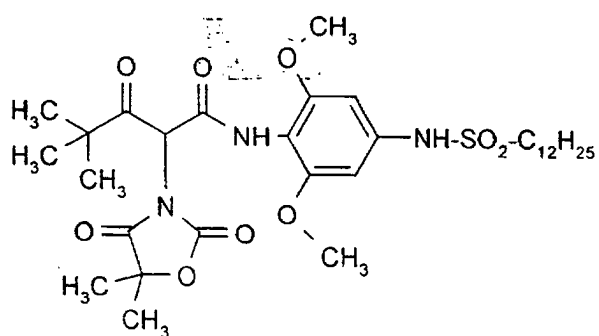
V-43



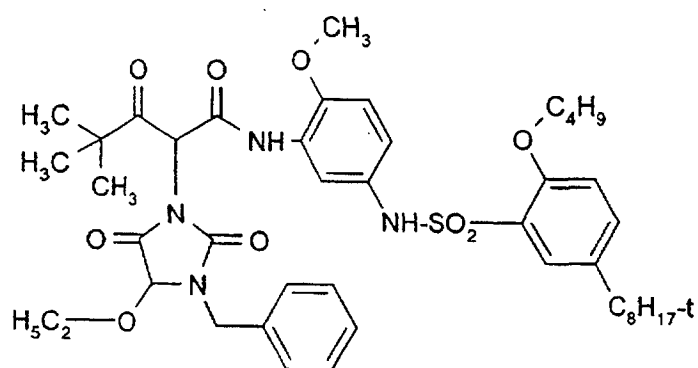
V-44



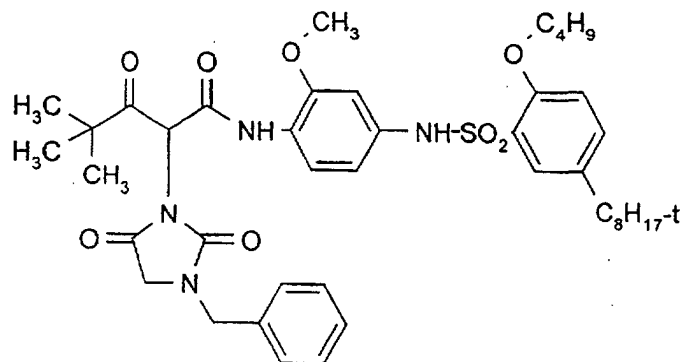
V-45



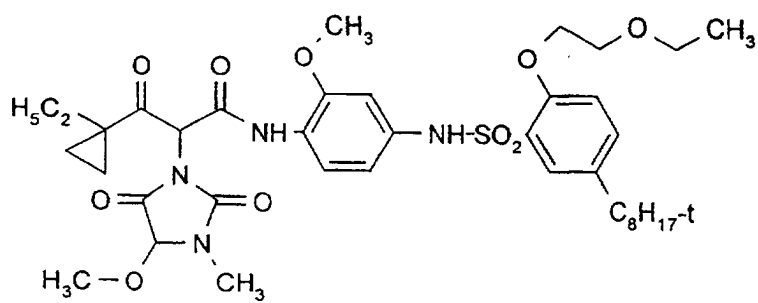
V-46



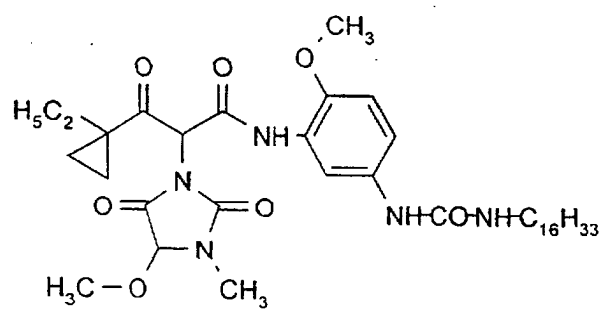
V-47



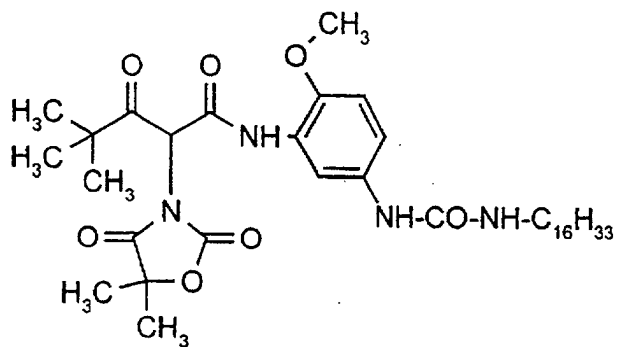
V-48



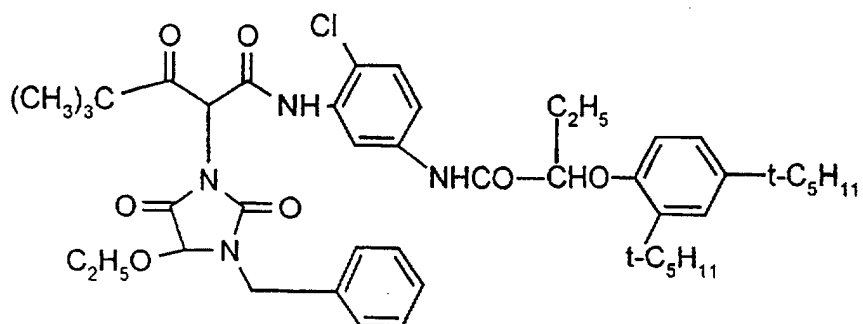
V-49



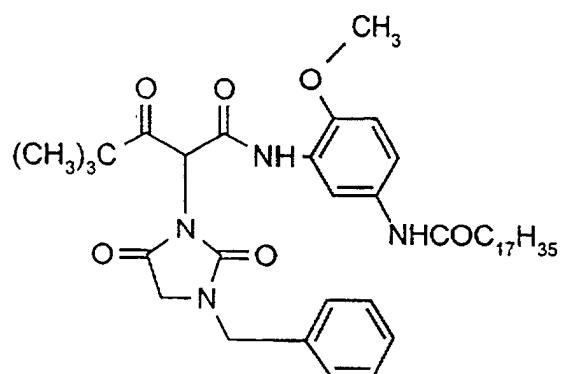
V-50



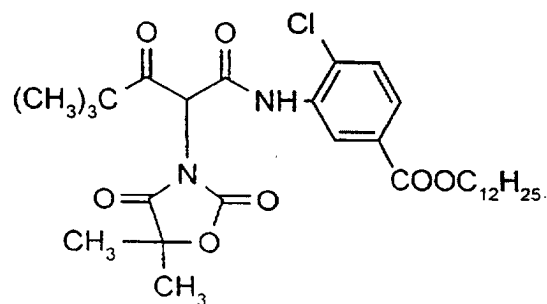
V-51



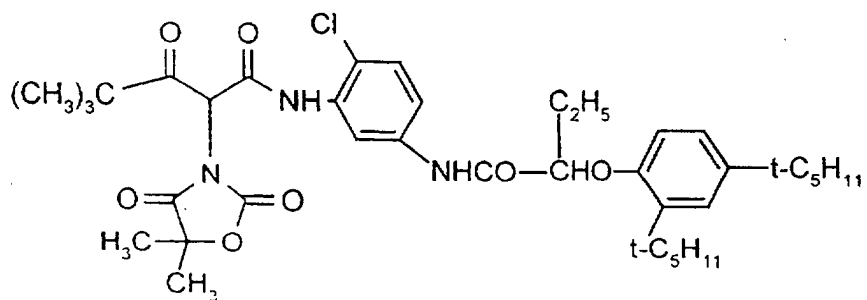
V-52



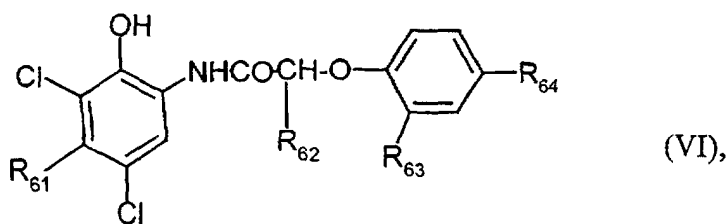
V-53



V-54

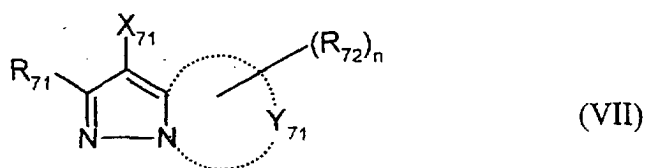


[0065] Geeignete Blaugrünkuppler entsprechen den Formeln VI, VII, VIIa und VIII



10 worin

R_{61} , R_{62} , R_{63} und R_{64} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten;



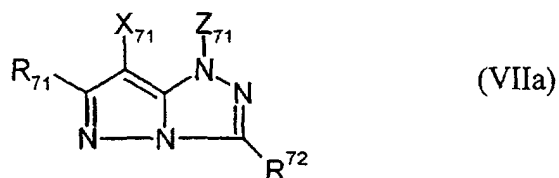
20 in der

R_{71} und R_{72} unabhängig voneinander für eine elektronenziehende Gruppe stehen,

X_{71} für H oder eine bei der Reaktion mit Entwickleroxidaionsprodukt abspaltbare Gruppe sieht,

Y_{71} für eine Gruppe zur Vervollständigung eines stickstoffhaltigen Heterocyclus steht, mit der Maßgabe, daß eine durch R_{72} dargestellte Gruppe an ein Kohlenstoffatom des Heterocyclus gebunden ist,

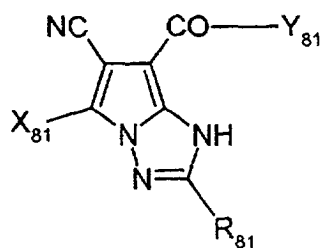
n für 1 oder 2 steht;



40 in der

R_{71} , R_{72} und X_{71} die vorstehend genannte Bedeutung besitzen und

Z_{71} für H oder einen Substituenten steht;



(VIII),

worin

R₈₁

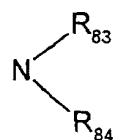
Wasserstoff oder einen Substituenten,

X₈₁

ein Wasserstoffatom oder eine Abspaltgruppe und

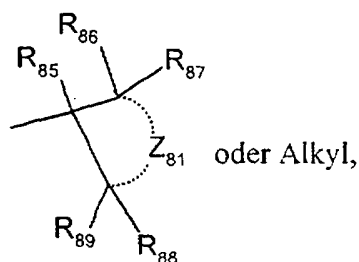
Y₈₁

OR₈₂ oder



bedeuten, wobei

R₈₂



oder Alkyl,

R₈₃

Alkyl,

R₈₄

Wasserstoff oder R₈₃,

R₈₅, R₈₆, R₈₈ und R₈₉

Wasserstoff oder einen Substituenten,

R₈₇

einen Substituenten und

Z₈₁

die restlichen nicht-metallischen Glieder eines 3- bis 8-gliedrigen Ringes bedeuten, wobei Z₈₁ weitersubstituiert sein kann.

R₆₁

ist bevorzugt CH₃ oder C₂H₅.

R₆₂

ist bevorzugt C₂-C₆-Alkyl,

R₆₃ und R₆₄

sind bevorzugt t-C₄H₉ oder t-C₅H₁₁.

[0066] Beispiele für Blaugrünkuppler der Formel VI sind:

VI-1 mit $R_{61} = C_2H_5$, $R_{62} = n-C_4H_9$, $R_{63} = R_{64} = t-C_4H_9$,

VI-2 mit $R_{61} = R_{62} = C_2H_5$, $R_{63} = R_{64} = t-C_5H_{11}$,

5 VI-3 mit $R_{61} = C_2H_5$, $R_{62} = n-C_3H_7$, $R_{63} = R_{64} = t-C_5H_{11}$,

VI-4 mit $R_{61} = CH_3$, $R_{62} = C_2H_5$, $R_{63} = R_{64} = t-C_5H_{11}$.

[0067] Beispiele für Blaugrünkuppler der Formel VIIa sind:

10

15

20

25

30

35

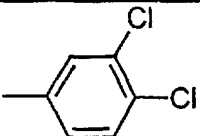
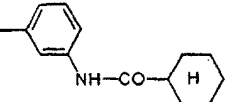
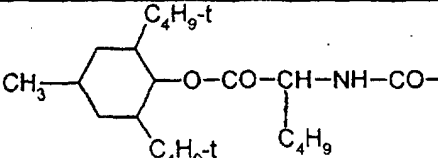
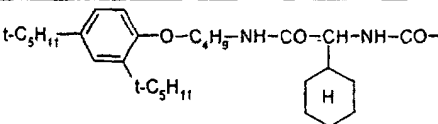
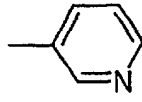
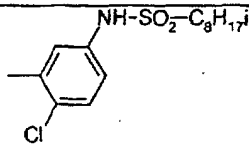
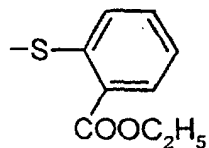
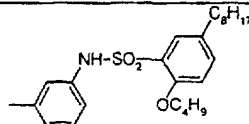
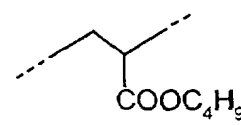
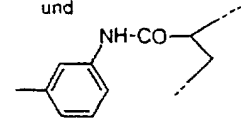
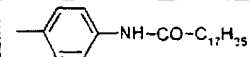
40

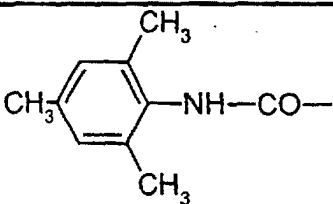
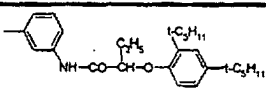
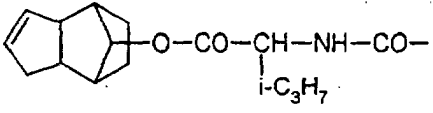
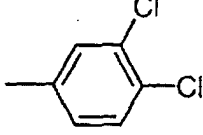
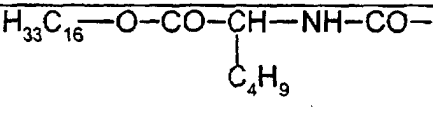
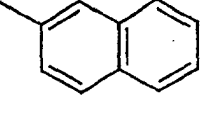
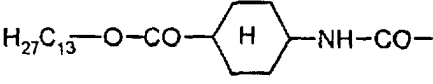
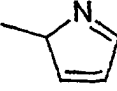
45

50

55

Nr.	R ₇₁	R ₇₂	X ₇₁	Z ₇₁
VII-1			H	H
VII-2			-S-CH ₂ -CH ₂ -COOH	H
VII-3			Cl	H
VII-4			H	H
VII-5				H
VII-6	C ₁₆ H ₃₃ -O-CO-CH ₂ -CH ₂ -NH-CO-		H	H
VII-7	C ₁₂ H ₂₅ -SO ₂ -C ₃ H ₆ -NH-CO-	-CF ₃		H
VII-8			H	H

Nr.	R ₇₁	R ₇₂	X ₇₁	Z ₇₁
VII-9	$C_{18}H_{37}-OCO-CH(NH-CO-)-C_3H_7-t$		H	H
VII-10	$C_{18}H_{37}-NH-SO_2-$		H	H
VII-11		CN	H	H
VII-12			H	H
VII-13	$C_{13}H_{27}-OCO-CH(NH-CO-)-C_4H_9-t$			H
VII-14	$C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-NH-CO-$  $-NH-CO-$		H	H
VII-15	$t-C_4H_9-NH-CO-$	Copolymer aus  und  50/50 Gew.-%	H	H
VII-16	-CN		-S-CH ₂ -CH ₂ -COOH	H

Nr.	R ₇₁	R ₇₂	X ₇₁	Z ₇₁
VII-17			H	H
VII-18			H	H
VII-19			H	H
VII-20			H	H

[0068] Geeignete Verbindungen der Formel VIII sind:

Nr.	R ₈₁	X ₈₁	Y ₈₁
VIII-1		H	
VIII-2			
VIII-3	t-C ₄ H ₉		
VIII-4			
VIII-5		H	
VIII-6		H	
VIII-7		H	

Herstellung der Silberhalogenidemulsionen**0. Mikratemulsion (EmM1) (Dotierungsfreie Mikrate)**

[0069] Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

Lösung 01	5500 g	Wasser
	700 g	Gelatine
	5 g	n-Decanol
	20 g	NaCl
Lösung 02	9300 g	Wasser
	1800 g	NaCl
Lösung 03	9000 g	Wasser
	5000 g	AgNO ₃

[0070] Lösungen 02 und 03 werden bei 50°C im Lauf von 30 Minuten mit einer konstanten Zulaufgeschwindigkeit bei pAg 7,7 und pH 5,0 gleichzeitig unter intensivem Rühren zur Lösung 01 gegeben. Während der Fällung werden pAg-Wert durch Zudosierung einer NaCl-Lösung und pH-Wert durch Zudosierung von H₂SO₄ in den Fällungskessel konstant gehalten. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,09 µm erhalten. Das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird bei 40°C ultrafiltriert, gewaschen und mit so viel Gelatine und Wasser redispersiert, daß das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis 0,3 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgCl enthält. Nach der Redispersierung beträgt die Korngröße 0,12 µm.

Herstellung von Mikratemulsion EmM2:

[0071] wie EmM1, jedoch mit dem Unterschied, daß zusätzlich 570 µg K₂IrCl₆ in die Lösung 02 gegeben wird. Die Emulsion enthält 20 nmol Ir⁴⁺ pro mol AgCl.

Herstellung von Mikratemulsion EmM3:

[0072] wie EmM2, jedoch wird die Menge K₂IrCl₆ in Lösung 02 auf 28,5 mg erhöht.. Die Emulsion enthält 1 mmol Ir⁴⁺ pro mol AgCl.

Herstellung von Mikratemulsion EmM4:

[0073] wie EmM1, jedoch mit dem Unterschied, daß zusätzlich 1140 µg K₂IrCl₆ in die Lösung 02 gegeben werden.

Herstellung von Mikratemulsion EmM5:

[0074] wie EmM1, jedoch mit dem Unterschied, daß zusätzlich 20,4 g KI in die Lösung 02 gegeben werden.

Herstellung von Mikratemulsion EmM6:

[0075] wie EmM1, jedoch mit dem Unterschied, daß zusätzlich 1140 µg K₂IrCl₆ und 20,4 g KI in die Lösung 02 gegeben werden.

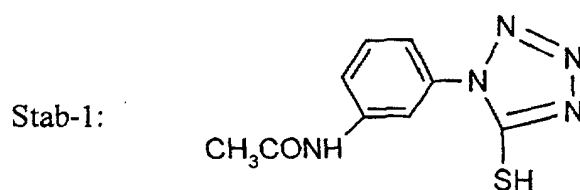
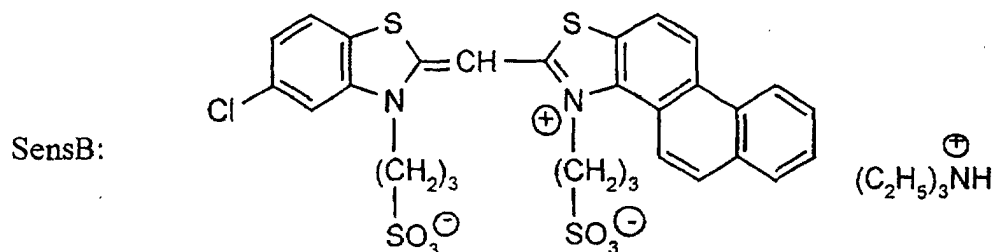
1. Blauempfindliche Emulsionen EmB1-EmB10**EmB1**

[0076] Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

Lösung 11	1100 g	Wasser
	136 g	Gelatine
	1 g	n-Decanol
	4 g	NaCl
	65 g	EmM1
Lösung 12	1860 g	Wasser
	360 g	NaCl
	57 µg	K ₂ IrCl ₆
Lösung 13	1800 g	Wasser
	1000 g	AgNO ₃

[0077] Lösungen 12 und 13 werden bei 50°C im Lauf von 150 Minuten bei einem pAg von 7,7 gleichzeitig unter intensivem Rühren zu der in dem Fällungskessel vorgelegten Lösung 11 gegeben. Die Kontrolle von pAg- und pH-Wert erfolgt wie bei der Fällung der Emulsion (EmM1). Der Zulauf wird so geregelt, daß in den ersten 100 Minuten die Zulaufgeschwindigkeit der Lösung 13 linear von 2 ml/min bis 18 ml/min steigt und in den restlichen 50 Minuten mit konstanter Zulaufgeschwindigkeit von 20 ml/min gefahren wird. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,71 µm erhalten. Die Emulsion enthält 10 nmol Ir⁴⁺ pro mol AgCl. Das Gelatine / AgNO₃- (die Menge von AgCl in der Emulsion wird im folgenden auf AgNO₃ umgerechnet) Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird ultrafiltriert, gewaschen und mit so viel Gelatine und Wasser redispersiert, daß das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgNO₃ enthält.

[0078] Die Emulsion wird bei einem pH von 0,53 mit einer optimalen Gold(III)chlorid- und Na₂S₂O₃-Menge bei einer Temperatur von 50°C 2 Stunden gereift. Nach der chemischen Reifung wird pro mol AgCl die Emulsion bei 40°C mit 30 mmol der Verbindung (Sens B) spektral sensibilisiert, mit 0,4 mmol der Verbindung (Stab 1) stabilisiert und anschließend mit 0,006 Mol KBr versetzt.



EmB2

[0079] Fällung, Entsalzung, Redispersierung, chemische Reifung, spektrale Sensibilisierung und Stabilisierung erfolgen wie bei EmB1, jedoch mit dem Unterschied, daß vor dem Start der Fällung 100 mg des Bisthioethers I-9 der Lösung 11 zugegeben werden.

EmB3

[0080] Wie EmB2 jedoch mit den Unterschieden:

1. Vor dem Start der Fällung enthält die in dem Fällungskessel vorgelegte Lösung 11 keine Verbindung I-9 und die Lösung 12 kein K_2IrCl_6 .
2. Die Zugabe von 100 mg der Verbindung I-9 in den Fällungskessel und die Zugabe von 57 μg K_2IrCl_6 in die Lösung 12 erfolgen erst 10 Minuten nachdem 50 % der Lösung 13 zudosiert worden sind.

[0081] Entsalzung und Redispergierung erfolgen wie bei EmB1. Die Korngröße nach der Redispergierung beträgt 0,72 μm . Die äußerste Zone unterscheidet sich von den inneren Zonen dadurch, daß sie 20 nmol Ir^{4+} pro mol AgCl enthält und daß durch die Verbindung I-9 Reduktionskeime erzeugt werden. Chemische Reifung, spektrale Sensibilisierung und Stabilisierung erfolgen wie bei EmB1.

EmB4

[0082] Die Herstellung der Emulsion erfolgt durch Umlösung der Mikratemulsion EmM2 auf eine Vorfällung EmV1.

Herstellung der Vorfällung **EmV1**: (Dotierungsfreie Vorfällung)

[0083] wie EmB1 jedoch mit den Unterschieden:

1. Lösung 12 enthält kein K_2IrCl_6
2. Verdoppelung der Menge der Zusätze in Lösung 11
3. Die Zulaufgeschwindigkeit der Lösung 13 steigt linear von 4 ml/min bis 36 ml/min an, so daß die Fällung innerhalb 100 Minuten abgeschlossen ist. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,56 μm erhalten. Das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis beträgt 0,144. Die Emulsion wird ultrafiltriert, gewaschen und mit so viel Gelatine redispergiert, daß das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt.

Herstellung von **EmB4**:

[0084] 2,5 kg der Vorfällung EmV1 (entspricht 500 g AgNO₃) werden in einem Fällungskessel vorgelegt und bei 40°C aufgeschmolzen. 2,5 kg EmM2 (entspricht 500 g AgNO₃) werden in einem mit einem Rührer versehenen Einlaufkessel vorgelegt und bei 40°C aufgeschmolzen. Unter intensivem Rühren der Vorfällung EmV1 werden 100 mg der Verbindung I-9 zugegeben. Nach 5 Minuten wird die Mikratemulsion EmM2 mit konstanter Geschwindigkeit innerhalb von 50 Minuten zudosiert. Nach 10 Minuten wird die Emulsion mit so viel Gelatine redispergiert, daß das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,72 μm erhalten. Chemische Reifung, spektrale Sensibilisierung und Stabilisierung erfolgen wie bei EmB1.

EmB5

[0085] Die Herstellung der Emulsion erfolgt wie bei der EmB4, jedoch werden vor der Umlösung der Mikratemulsion EmM2 auf die Vorfällung EmV1 statt Verbindung I-9 100 ml 20 gew.-%ige wäßrige NaCl-Lösung zugegeben. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,70 μm erhalten. Chemische Reifung, spektrale Sensibilisierung und Stabilisierung erfolgen wie bei EmB1.

EmB6

[0086] Die Herstellung der Emulsion erfolgt wie bei der EmB4, jedoch mit den Unterschieden:

1. Die Vorfällung EmV1 enthält 114 mg K_2IrCl_6 (= 20 nmol K_2IrCl_6 pro mol Ag).
2. Als Mikratemulsion für die Umlösung wird EmM1 statt EmM2 genommen.

[0087] Die Emulsion enthält 20 nmol Ir^{4+} . Im Kern und in der Hülle werden durch die Verbindung I-9 Reduktionskeime erzeugt.

EmB7

[0088] Fällung, Entsalzung, Redispergierung, chemische Reifung, spektrale Sensibilisierung und Stabilisierung erfolgen wie bei EmB1, jedoch mit dem Unterschied, daß zusätzlich 1,02 g KI in die Lösung 12 gegeben werden. Die Korngröße beträgt 0,72 µm.

EmB8

[0089] Wie EmB7, jedoch mit dem Unterschied, daß die Zugabe von 57 µg K_2IrCl_6 , 1,02 g KI und 100 mg der Verbindung I-9 erst erfolgt, nachdem 75 % der Lösung 13 zudosiert worden sind. Die Korngröße nach der Redispergierung beträgt 0,72 µm.

EmB9

[0090] Wie EmB8, jedoch werden die Lösungen 12 und 13 wie folgt geteilt:

Lösung 22	1395 g	Wasser
	270 g	NaCl
	1,02 g	KI
	57 µg	K_2IrCl_6
Lösung 23	1350 g	Wasser
	750 g	$AgNO_3$
Lösung 24	465 g	Wasser
	90 g	NaCl
Lösung 25	450 g	Wasser
	250 g	$AgNO_3$

[0091] Der erste Einlauf erfolgt mit den Lösungen 22 und 23. Der zweite Einlauf erfolgt mit den Lösungen 24 und 25. Die Zulaufgeschwindigkeit gleicht der für EmB1. 10 Minuten vor dem Start des zweiten Einlaufs wurde 100 mg der Verbindung I-9 dem Fällungskessel zugegeben. Die Korngröße nach der Redispergierung beträgt 0,72 µm.

EmB10

[0092] wie EmB8 jedoch mit dem Unterschied, daß kein K_2IrCl_6 in die Lösung 12 zugegeben wird. Die Korngröße nach der Redispergierung beträgt 0,71 µm.

Herstellung der blauempfindlichen Umlöseemulsionen EmB11-EmB18

[0093] Die Herstellung der Emulsionen erfolgt durch Umlösung der Mikratemulsionen auf eine Vorfällung.

Herstellung von den Vorfällungen EmV2-EmV6**1.1 EmV2**

[0094] wie EmB1 jedoch mit den Unterschieden:

- 1) Lösung 12 enthält keine K_2IrCl_6 -Verbindung
- 2) Die Menge der Zusätze in Lösung 11 wird um 35 % erhöht
- 3) Die Zulaufgeschwindigkeit der Lösung 13 steigt linear von 4 ml/min bis 36 ml/min an, so daß die Fällung innerhalb 100 Minuten abgeschlossen ist. Es wird eine $AgCl$ -Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,64 µm erhalten. Das Gelatine/ $AgNO_3$ -Gewichtsverhältnis beträgt 0,144. Die Emulsion wird ultrafiltriert, gewaschen und mit so viel Gelatine redispergiert, daß das Gelatine/ $AgNO_3$ -Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt.

1.2 EmV3

[0095] wie EmV2, jedoch Zusatz von 1,36 g KI in die Lösung 12.

5 **1.3 EmV4**

[0096] wie EmV2, jedoch Zusatz von 76 µg K_2IrCl_6 in die Lösung 12.

10 **1.4 EmV5**

[0097] wie EmV2, jedoch Zusatz von 76 µg K_2IrCl_6 und 1,36 g KI in die Lösung 12.

1.5 EmV6

15 [0098] wie EmV2, jedoch Zusatz von 760 Mg K_2IrCl_6 und 13,6 g KI in die Lösung 12.

Herstellung der blauempfindlichen Umlöseemulsion EmB11-B18

20 **Herstellung EmB11**

[0099] 900 g der Vorfällung EmV2 (entspricht 180 g $AgNO_3$) werden in einem Fällungskessel vorgelegt und bei 40°C aufgeschmolzen. 300 g Mikratemulsion EmM1 (entspricht 60 g $AgNO_3$) werden in einem mit einem Rührer installierten Einlaufkessel vorgelegt und bei 40°C aufgeschmolzen. Unter intensivem Rühren der Vorfällung EmV2 werden 95 mg der Verbindung I-9 zugegeben. Nach 5 Minuten Pause wird die Mikratemulsion EmM1 bei einer konstanten Geschwindigkeit innerhalb von 20 Minuten zudosiert. Nach 10 Minuten Pause wird die Emulsion mit so viel Gelatine redispersiert, daß das Gelatine/ $AgNO_3$ -Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,73 µm erhalten. Chemische Reifung, spektrale Sensibilisierung und Stabilisierung erfolgen wie bei EmB1.

30 **Herstellung EmB12**

[0100] wie EmB11, aber mit Vorfällung EmV3 statt EmV2.

35 **Herstellung EmB13**

[0101] wie EmB11, aber mit Vorfällung EmV5 statt EmV2.

Herstellung EmB14

40 [0102] wie EmB11, aber mit Mikratemulsion EmM5 statt EmM1.

Herstellung EmB15

45 [0103] wie EmB15, aber mit Vorfällung EmV4 statt EmV2.

Herstellung EmB16

[0104] wie EmB11, aber mit Mikratemulsion EmM6 statt EmM1.

50 **Herstellung EmB17**

[0105] wie EmB17, aber mit Vorfällung EmV4 statt EmV2.

55 **Herstellung EmB18**

[0106] wie EmB17, aber mit Vorfällung EmV6 statt EmV2.

[0107] Nachstehend folgt eine Darstellung der blauempfindlichen Emulsionen B1 und B7 bis B19 hinsichtlich Kornaufbau und Dotierung.

EP 0 997 775 B1

	Emulsion	Zonen*	Herstellung aus	Dotierung Ir ⁴⁺ (nmol/ Mol Ag)	Dotierung AgI (mmol/Mol Ag)	Anteil der Zonen am Gesamt-Korn
5	B 1	1	EmM1	0	0	1,3 %
		2	Doppeleinlauf	10	0	98,7 %
	B 7	1	EmM1	0	0	1,3 %
		2	Doppeleinlauf	10	1	98,7 %
10	B 8	1	EmM1	0	0	1,3 %
		2	Doppeleinlauf	0	0	74 %
		3	Doppeleinlauf	40	4	24,7 %
15	B 9	1	EmM1	0	0	1,3 %
		2	Doppeleinlauf	13,3	1,33	74 %
		3	Doppeleinlauf	0	0	24,7 %
20	B 10	1	EmM1	0	0	1,3 %
		2	Doppeleinlauf	0	0	74 %
		3	Doppeleinlauf	0	4	24,7 %
25	B 11	1	EmM1	0	0	0,975 %
		2	Doppeleinlauf	0	0	74,025 %
		3	Umlösung	0	0	25 %
30	B 12	1	EmM1	0	0	0,975 %
		2	Doppeleinlauf	0	1,33	74,025 %
		3	Umlösung	0	0	25 %
35	B 13	1	EmM1	0	0	0,975 %
		2	Doppeleinlauf	13,3	1,33	74,025 %
		3	Umlösung	0	0	25 %
40	B 14	1	EmM5	0	0	0,975 %
		2	Doppeleinlauf	0	0	74,025 %
		3	Umlösung	0	4	25 %
45	B 15	1	EmM5	0	0	0,975 %
		2	Doppeleinlauf	13,3	0	74,025 %
		3	Umlösung	0	4	25 %
50	B 16	1	EmM6	0	0	0,975 %
		2	Doppeleinlauf	0	0	74,025 %
		3	Umlösung	40	4	25 %
	B 17	1	EmM6	0	0	0,975 %
		2	Doppeleinlauf	13,3	0	74,025 %
		3	Umlösung	40	4	25 %

* niedrigste Nummer: innere Zone
höchste Nummer: äußere Zone

EP 0 997 775 B1

(fortgesetzt)

Emulsion	Zonen*	Herstellung aus	Dotierung Ir ⁴⁺ (nmol/ Mol Ag)	Dotierung AgI (mmol/Mol Ag)	Anteil der Zonen am Gesamt-Korn
B 18	1	EmM6	0	0	0,975 %
	2	Doppeleinlauf	133	13,3	74,025 %
	3	Umlösung	40	4	25 %

* niedrigste Nummer: innere Zone
höchste Nummer: äußere Zone

2. Grünempfindliche Emulsionen EmG1 - EmG2

EmG1

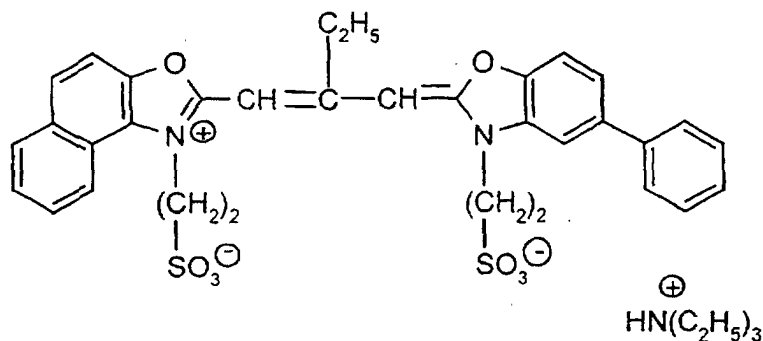
[0108] Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

Lösung 21	1100 g	Wasser
	136 g	Gelatine
	1 g	n-Decanol
	4 g	NaCl
	186 g	EmM1
Lösung 22	1860 g	Wasser
	3600 g	NaCl
	57 µg	K ₂ IrCl ₆
Lösung 23	1800 g	Wasser
	1000 g	AgNO ₃
	4,8 mg	HgCl ₂

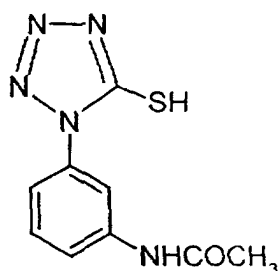
[0109] Lösungen 22 und 23 werden bei 40°C im Lauf von 75 Minuten bei einem pAg von 7,7 gleichzeitig unter intensivem Rühren zu der in dem Fällungskessel vorgelegten Lösung 21 gegeben. Die Kontrolle von pAg- und pH-Wert erfolgt wie bei der Fällung der Emulsion EmM1. Der Zulauf wird so geregelt, daß in den ersten 50 Minuten die Zulaufgeschwindigkeit der Lösung 23 linear von 4 ml/min bis 36 ml/min ansteigt und in den restlichen 25 Minuten mit einer konstanten Zulaufgeschwindigkeit von 40 ml/min gefahren wird. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,50 µm erhalten. Die Emulsion enthält 10 nmol Ir⁴⁺ und 3 µmol HgCl₂ pro mol AgCl. Das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird ultrafiltriert, gewaschen und mit so viel Gelatine und Wasser redispergiert, daß das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgNO₃ enthält.

[0110] 2,5 kg der Emulsion (entspricht 500 g AgNO₃) wird bei einem pH von 0,53 mit einer optimalen Gold(III)chlorid- und Na₂S₂O₃-Menge bei einer Temperatur von 60°C 2 Stunden gereift. Nach der chemischen Reifung wird pro mol AgCl der Emulsion bei 50°C mit 40 mmol der Verbindung (Sens G) spektral sensibilisiert, mit 0,4 mmol der Verbindung (Stab1) und 0,4 mmol der Verbindung (Stab 2) und 0,4 mmol der Verbindung (Stab 3) stabilisiert und anschließend mit 0,01 mol KBr versetzt.

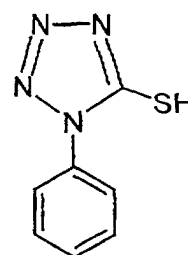
SensG:



Stab-2:



Stab-3:

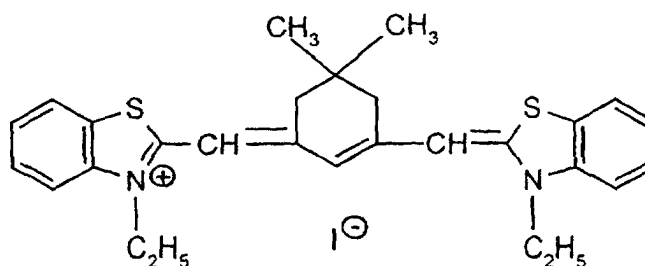
**EmG2**

[0111] 2,5 kg der Emulsion EmG1 (entspricht 500 g AgNO_3) werden in einem Fällungskessel vorgelegt und bei 40°C aufgeschmolzen. 250 g EmM3 (entspricht 50 g AgNO_3) werden in einem mit einem Rührer versehenen Einlaufkessel vorgelegt und bei 40°C aufgeschmolzen. Unter intensivem Rühren der Emulsion EmG1 wird EmM3 bei einer konstanten Geschwindigkeit innerhalb von 5 Minuten zudosiert. Nach 10 Minuten wird die Emulsion mit so viel Gelatine redispersiert, daß das Gelatine/ AgNO_3 -Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt. Es wird eine AgCl -Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,52 μm erhalten. Chemische Reifung, spektrale Sensibilisierung und Stabilisierung erfolgen wie bei EmG1.

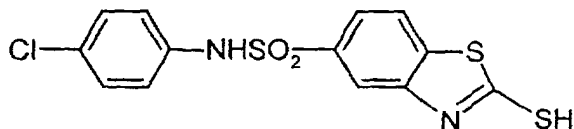
Rotempfindliche Emulsion EmR1

[0112] Fällung, Entsalzung und Redispersierung erfolgen wie bei der grünempfindlichen Emulsion EmG1. Nach der chemischen Reifung mit einer optimalen Menge Gold(III)chlorid und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei einer Temperatur von 60°C wird die Emulsion bei 40°C mit 50 μmol der Verbindung (Sens R) spektral sensibilisiert und mit 954 μmol (Stab 4) und 2,24 mmol (Stab 2) pro mol AgNO_3 stabilisiert. Anschließend werden 0,003 mol KBr zugesetzt.

SensR:



Stab-4:



[0113] Die Art und Menge der Dotierung der Silberhalogenidemulsionen folgt aus Tabelle 1. Die Zonen werden von innen nach außen numeriert.

Tabelle 1

Emulsion	Zahl der Zonen	Dotierung	Anteil der Zone am Korn
B-1	1	10 nmol Ir ⁴⁺ /mol AgCl	100 %
B-2	1	10 nmol Ir ⁴⁺ /mol AgCl	100 %
B-3	2	Zone 1 - Zone 2: 20 nmol Ir ⁴⁺ /mol AgCl	50 % 50 %
B-4	2	Zone 1 - Zone 2: 20 nmol Ir ⁴⁺ /mol AgCl	50 % 50 %
B-5	2	Zone 1 - Zone 2: 20 nmol Ir ⁴⁺ /mol AgCl	50 % 50 %
B-6	2	Zone 1: 20 nmol Ir ⁴⁺ /mol AgCl Zone 2 -	50 % 50 %
G 1	1	10 nmol Ir ⁴⁺ und 3 µmol Hg ²⁺ /mol AgCl	100 %
G 2	2	Zone 1: 10 nmol Ir ⁴⁺ und 3 µmol Hg ²⁺ /mol AgCl Zone 2: 1000 nmol Ir ⁴⁺ /mol AgCl	90,9 % 9,1 %
R 1	1	10 nmol Ir ⁴⁺ und 3 µmol Hg ²⁺ /mol AgCl	100 %

Schichtaufbauten

[0114] 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.

Schichtaufbau 1

[0115]

1. Schicht (Substratschicht):

0,3 g Gelatine

2. Schicht (blauempfindliche Schicht):

EmB1 aus 0,40 g AgNO₃

0,635 g Gelatine

0,55 g Gelbkuppler V-1

0,38 g Trikresylphosphat (TKP)

3. Schicht (Zwischenschicht):

1,1 g Gelatine

0,08 g Scavenger SC

0,02 g Weißkuppler WK

0,1 g TKP

4. Schicht (grünempfindliche Schicht):

EmG1 aus 0,23 g AgNO₃
1,2 g Gelatine
0,23 g Purpurkuppler III-1
0,23 g Farbstabilisator ST-3
0,17 g Farbstabilisator ST-4
0,23 g TKP

5. Schicht (UV-Schutzschicht):

1,1 g Gelatine
0,08 g SC
0,02 g WK
0,6 g UV-Absorber UV
0,1 g TKP

6. Schicht (rotempfindliche Schicht):

EmR-1 aus 0,26 g AgNO₃ mit
0,75 g Gelatine
0,40 g Blaugrünkuppler VI-2
0,36 g TKP

7. Schicht (UV-Schutzschicht):

0,35 g Gelatine
0,15 g UV
0,075 g TKP

8. Schicht (UV-Schutzschicht):

0,9 g Gelatine
0,3 g Härtungsmittel HM

Schichtaufbau 2:

[0116] wie Schichtaufbau 1, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB2 mit 0,4 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 3:

[0117] wie Schichtaufbau 1, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB3 mit 0,4 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 4:

[0118] wie Schichtaufbau 1, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB4 mit 0,4 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 5:

[0119] wie Schichtaufbau 1, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB5 mit 0,4 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 6:

[0120] wie Schichtaufbau 1, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB6 mit 0,4 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 7:

[0121] wie Schichtaufbau 1, jedoch die grünempfindliche Emulsion in 4. Schicht ist EmG2 mit 0,23 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 8:

[0122] wie Schichtaufbau 1, jedoch mit 0,15 g Gelbkuppler V-54 und 0,40 g Gelbkuppler V-52 anstelle von 0,55 g Gelbkuppler V-1; und mit 0,23 g Purpurkuppler III-2 anstelle von 0,23 g Purpurkuppler III-1.

Schichtaufbau 9:

[0123] wie Schichtaufbau 8, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB7 mit 0,4 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 10:

[0124] wie Schichtaufbau 8, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB8 mit 0,4 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 11:

[0125] wie Schichtaufbau 8, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB9 mit 0,4 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 12:

[0126] wie Schichtaufbau 8, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB10 mit 0,4 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 13:

[0127] wie Schichtaufbau 8, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB11 mit 0,4 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 14:

[0128] wie Schichtaufbau 8, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB12 mit 0,40 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 15:

[0129] wie Schichtaufbau 8, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB13 mit 0,40 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 16:

[0130] wie Schichtaufbau 8, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB14 mit 0,40 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 17:

[0131] wie Schichtaufbau 8, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB15 mit 0,40 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 18:

[0132] wie Schichtaufbau 8, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB16 mit 0,40 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 19:

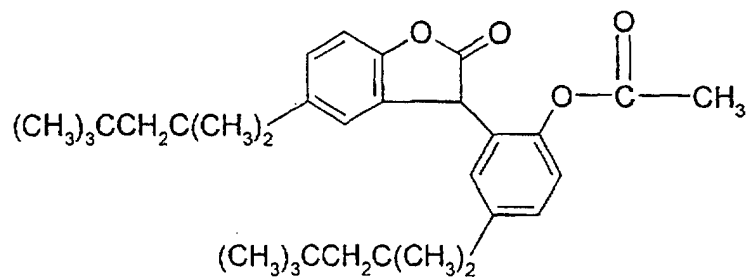
[0133] wie Schichtaufbau 8, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB17 mit 0,40 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 20:

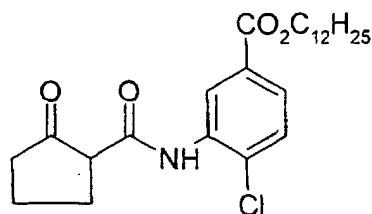
[0134] wie Schichtaufbau 8, jedoch die blauempfindliche Emulsion in 2. Schicht ist EmB18 mit 0,40 g AgNO₃/m².

[0135] In Schichtaufbau 1 bis 20 erstmals verwendete Verbindungen:

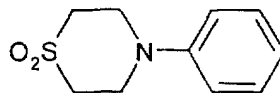
SC



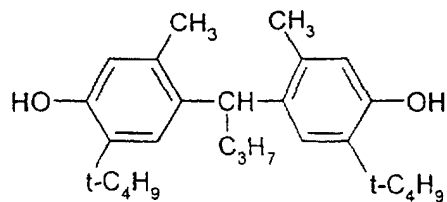
WK



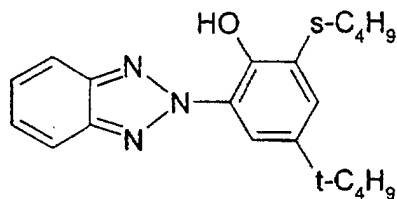
ST-3



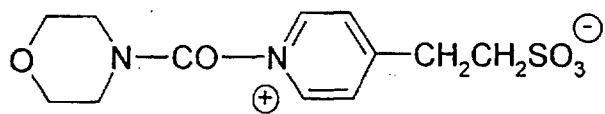
ST-4



UV



HM



Verarbeitung:**Konventionelle (integrale) Belichtung:**

5 **[0136]** Die Proben wurden hinter einem graduierten Graukeil mit einer Dichteabstufung von 0,1 / Stufe 5 ms, 40 ms, 5 s und 40 s mit einer konstanten Lichtmenge belichtet und im Prozeß AP 94 wie folgt verarbeitet:

a) Farbentwickler - 45 s - 35°C

10	Triethanolamin	9,0 g
	N,N-Diethylhydroxylamin	4,0 g
	Diethylenglykol	0,05 g
	3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methansulfonamidoethyl-anilin-sulfat	5,0 g
15	Kaliumsulfat	0,2 g
	Triethylenglykol	0,05 g
	Kaliumcarbonat	22 g
	Kaliumhydroxid	0,4 g
20	Ethylendiamintetraessigsäure-di-Na-Salz	2,2 g
	Kaliumchlorid	2,5 g
	1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäuretrinitriumsalz	0,3 g
	auffüllen mit Wasser auf 1 000 ml; pH 10,0	

25 b) Bleichfixierbad - 45 s - 35°C

	Ammoniumthiosulfat	75 g
	Natriumhydrogensulfat	13,5 g
30	Ammoniumacetat	2,0 g
	Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57 g
	Ammoniak 25 %ig	9,5 g
	auffüllen mit Essigsäure auf 1 000 ml; pH 5,5	

35 c) Wässern - 2 min - 33°Cd) Trocknen

40 **[0137]** Die Ergebnisse der Analogbelichtung sind in Form der folgenden Parameter dargestellt:

40	Dmin:	Dichte im Bereich der Farbdichtekurve im nicht belichteten Bereich
	Empfindlichkeit E:	Abszisse zur Dichte = 0,6 Als Abszissenwert wird die Dichte des Vorlagekeils angegeben (relativer Empfindlichkeitswert)
	Gamma-Wert G1:	Schwellengradation: ist die Steigung der Sekante zwischen dem Empfindlichkeitspunkt mit der Dichte $D = D_{min} + 0,10$ und dem Kurvenpunkt mit der Dichte $D = D_{min} + 0,85$.
45	Gamma-Wert G2:	Schultergradation: ist die Steigung der Sekante zwischen dem Empfindlichkeitspunkt mit der Dichte $D = D_{min} + 0,85$ und dem Kurvenpunkt mit der Dichte $D = D_{min} + 1,60$.
	Dmax:	Dichte im Bereich des horizontalen Verlaufs der Farbdichtekurve bei Überbelichtung.

50 **Laser-Belichtung:**

[0138] Die Proben wurden im eingangs genannten Laser-Belichter mit dem Rasterstufenkeil und dem Vollstufenkeil belichtet:

55	Rot:	minimal:	0,7 nW
		maximal:	25 µW

EP 0 997 775 B1

(fortgesetzt)

Grün:	minimal:	1 nW
	maximal:	2 µW
Blau:	minimal:	1 nW
	maximal:	5 µW

[0139] Die Verarbeitung erfolgt wie bei der Analogbelichtung.

[0140] Die Ergebnisse der Laser-Belichtungen ist in Form der folgenden Parameter dargestellt:

D_F (rot): Die nutzbare Blaugrün-Maximaldichte bei einer tolerierbaren Linienverbreitung gemäß Abbildung (3) und Gleichung (3)

D_F (grün): wie D_F (rot) aber für Purpur-Farbdichte

D_F (blau): wie D_F (rot) aber für Gelb-Farbdichte

Solarisation:

[0141] Durchführung: Die unverarbeiteten Proben aus den Schichtaufbauten 1 bis 7 wurden unter Sonnenlicht (Sommerzeit Europa) 0,0h, 0,5h, 1h, 2h, 16h und 48h belichtet. Die belichteten Proben wurden im Prozeß AP 94 verarbeitet. Anschließend wurden die Gelb-, Purpur- und Blaugrün-Farbdichten anhand X-Rite (Status A) gemessen.

[0142] Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2a, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5a und 5b wiedergegeben.

Ergebnisse:

[0143]

Tabelle 2a

Schichtaufbau	empfindliche Schicht	Solarisation					Ausnutzbare D_F bei Laser-Belichtung	Bemerkung
		(0,5 h-0,0h)	(1h-0,0h)	(2h-0,0h)	(16h-0,0h)	(48h-0,0h)		
							D_F (Blau)	
1	Gelb	-0,00	-0,01	-0,01	-0,00	-0,03	1,90	Vergleich
2	Gelb	-0,00	-0,00	-0,00	-0,01	-0,02	1,95	Vergleich
3	Gelb	-0,00	-0,18	-0,25	-0,51	-0,02	2,05	Erfindung
4	Gelb	-0,00	-0,30	-0,45	-0,72	-0,05	2,10	Erfindung
5	Gelb	-0,00	-0,23	-0,34	-0,60	-0,03	2,13	Erfindung
6	Gelb	-0,00	-0,26	-0,38	-0,64	-0,02	2,12	Erfindung

Tabelle 2b

Schichtaufbau	empfindliche Schicht	Solarisation					Ausnutzbare D_F bei LaserBelichtung	Bemerkung
		(0,5 h-0,0h)	(1h-0,0h)	(2h-0,0h)	(16h-0,0h)	(48h-0,0h)		
							D_F (Grün)	
1	Purpur	-0,00	-0,00	-0,00	-0,01	+0,01	2,28	Vergleich

EP 0 997 775 B1

Tabelle 2b (fortgesetzt)

Schichtaufbau	empfindliche Schicht	Solarisation					Ausnutzbare DF bei LaserBelichtung	Bemerkung
		(0,5 h-0,0h)	(1h-0,0h)	(2h-0,0h)	(16h-0,0h)	(48h-0,0h)		
							D _F (Grün)	
7	Purpur	-0,00	-0,05	-0,10	-0,18	-0,02	2,37	Erfindung

[0144] Es wird deutlich, daß Materialien mit Solarisationseigenschaft eine höhere ausnutzbare Farbdichte bei Laser-Belichtung erreichen.

Tabelle 3a

Schichtaufbau	empfindliche Schicht	Gamma 1 bei Belichtungszeit			Gamma 2 bei Belichtungszeit			Bemerkung
		5 msec	40 msec	5 sec	5 msec	40 msec	5 sec	
1	Gelb	1,65	1,80	1,78	2,62	3,00	2,98	Vergleich
2	Gelb	1,63	1,75	1,76	2,57	2,80	2,82	Vergleich
3	Gelb	1,73	1,76	1,76	2,75	2,85	2,85	Erfindung
4	Gelb	1,74	1,76	1,76	2,87	2,90	2,90	Erfindung
5	Gelb	1,75	1,77	1,77	2,90	2,95	2,95	Erfindung
6	Gelb	1,72	1,76	1,77	2,83	2,89	2,88	Erfindung

Tabelle 3b

Schichtaufbau	empfindliche Schicht	Gamma 1 bei Belichtungszeit			Gamma 2 bei Belichtungszeit			Bemerkung
		5 msec	40 msec	5 sec	5 msec	40 msec	5 sec	
1	Purpur	1,75	1,82	1,78	2,90	3,20	3,05	Vergleich
7	Purpur	1,81	1,84	1,82	3,18	3,22	3,17	Erfindung

[0145] Es wird deutlich, daß Materialien mit Solarisationseigenschaft ein besseres Schwarzschildverhalten hinsichtlich Gamma 1 und Gamma 2 besitzen.

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabelle 4a

Schichtaufbau	Blauempfindliche Schicht	Solarisation					Ausnutzbare DF bei Laser-Belichtung			Bemerkung
		(0,5 h-0,0h)	(1 h-0,0h)	(2 h-0,0h)	(16 h-0,0h)	(48 h-0,0h)	D _F (Rot)	D _F (Grün)	D _F (Blau)	
8	EmB 1	-0,00	-0,01	-0,01	-0,00	-0,04	2,47	2,38	1,95	Vergleich
9	EmB 7	-0,00	-0,00	-0,00	-0,01	-0,03	2,46	2,39	2,00	Vergleich
10	EmB 8	-0,00	-0,16	-0,25	-0,40	-0,02	2,48	2,41	2,25	Erfindung
11	EmB 9	-0,00	-0,15	-0,20	-0,32	-0,05	2,47	2,42	2,20	Erfindung
12	EmB 10	-0,00	-0,22	-0,38	-0,40	-0,03	2,46	2,44	2,15	Erfindung

Tabelle 4b

Schichtaufbau	Blauempfindliche Schicht	Solarisation					Ausnutzbare DF bei Laser-Belichtung			Bemerkung
		(0,5 h-0,0h)	(1 h-0,0h)	(2 h-0,0h)	(16 h-0,0h)	(48 h-0,0h)	D _F (Rot)	D _F (Grün)	D _F (Blau)	
13	EmB 11	-0,00	-0,01	-0,01	-0,00	-0,03	2,44	2,38	1,90	Vergleich
14	EmB 12	-0,00	-0,00	-0,25	-0,51	-0,02	2,43	2,40	2,00	Erfindung
15	EmB 13	-0,00	-0,30	-0,35	-0,62	-0,05	2,47	2,42	2,05	Erfindung
16	EmB 14	-0,00	-0,13	-0,24	-0,50	-0,03	2,46	2,43	2,08	Erfindung
17	EmB 15	-0,00	-0,12	-0,34	-0,60	-0,03	2,44	2,44	2,15	Erfindung
18	EmB 16	-0,00	-0,15	-0,37	-0,60	-0,02	2,43	2,47	2,20	Erfindung
19	EmB 17	-0,00	-0,18	-0,25	-0,51	-0,02	2,45	2,50	2,28	Erfindung
20	EmB 18	-0,00	-0,30	-0,45	-0,72	-0,05	2,47	2,46	2,20	Erfindung

[0146] Es wird deutlich, daß Materialien mit Solarisationseigenschaft eine höhere ausnutzbare Farbdichte bei Laser-Belichtung erreichen.

Tabelle 5a

Schichtaufbau	Blauempfindliche Emulsion	Gamma 1 bei Belichtungszeit			Gamma 2 bei Belichtungszeit			Bemerkung
		5 msec	40 msec	5 sec	5 msec	40 msec	5 sec	
8	EmB1	1,65	1,80	1,76	2,63	3,01	2,98	Vergleich
9	EmB7	1,62	1,75	1,76	2,82	3,05	3,05	Vergleich
10	EmB8	1,79	1,81	1,80	3,20	3,30	3,30	Erfindung
11	EmB9	1,76	1,78	1,76	3,22	3,25	3,25	Erfindung
12	EmB10	1,74	1,75	1,77	3,10	3,15	3,15	Erfindung

Tabelle 5b

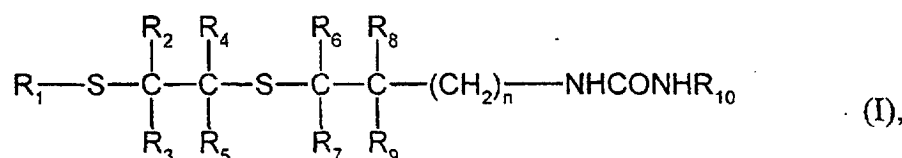
Schichtaufbau	Blauempfindliche Schicht	Gamma 1 bei Belichtungszeit			Gamma 2 bei Belichtungszeit			Bemerkung
		5 msec	40 msec	5 sec	5 msec	40 msec	5 sec	
13	EmB11	1,65	1,80	1,78	2,62	3,00	2,95	Vergleich
14	EmB12	1,73	1,78	1,80	3,12	3,15	3,20	Erfindung
15	EmB13	1,74	1,76	1,78	3,10	3,12	3,14	Erfindung
16	EmB14	1,78	1,80	1,78	3,15	3,15	3,19	Erfindung
17	EmB15	1,75	1,75	1,78	3,17	3,18	3,20	Erfindung
18	EmB16	1,81	1,81	1,80	3,29	3,28	3,27	Erfindung
19	EmB17	1,85	1,83	1,82	3,45	3,40	3,40	Erfindung
20	EmB18	1,81	1,82	1,80	3,25	3,25	3,25	Erfindung

[0147] Es wird deutlich, daß Materialien mit Solarisationseigenschaft ein besseres Schwarzschildverhalten hinsichtlich Gamma 1 und Gamma 2 besitzen.

Patentansprüche

1. Farbfotografisches, negativ entwickelndes Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und 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, deren Silberhalogenide zu wenigstens 95 mol-% aus AgCl bestehen, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht bei Analogbelichtung Solarisation aufweist.
2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht eine Silberhalogenidemulsion enthält, deren Körner aus mindestens zwei unterschiedlich gefällten Zonen besteht und das Silber-Verhältnis der äußeren Zone zu dem restlichen Silber der Körner 1/24 bis 6/1 beträgt.
3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die äußerste Zone durch Umlösung einer Mikratemulsion auf die vorher erzeugte Vorfällung hergestellt wird.

4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens eine Zone der genannten Silberhalogenidemulsion mit wenigstens einem Metall aus der Gruppe VIII oder IIB des Periodensystems der Elemente oder mit Re, Au, Pb oder Tl dotiert wird.
5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Umlösemittel für die Rekristallisation der Mikratemulsion ein Bisthioether oder/und eine NaCl-Lösung verwendet wird.
6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Bisthioether der Formel I entspricht



worin

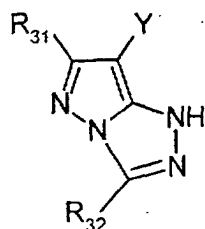
R_1 einen Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest mit nicht mehr als 8 C-Atomen oder -C(R_6 , R_7)-C(R_8 , R_9)-(CH₂)_nNHCONHR₁₀,

R_2 bis R_9 , H oder Alkyl mit nicht mehr als 3 C-Atomen oder paarweise die Glieder eines Fünf- oder Sechsrings,

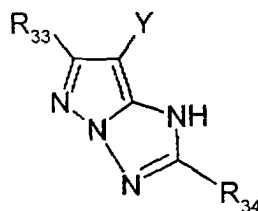
R_{10} Wasserstoff oder einen Substituenten und

n 0 oder 1 bedeuten.

7. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Purpurkuppler den Formeln III oder IV entspricht



(III)



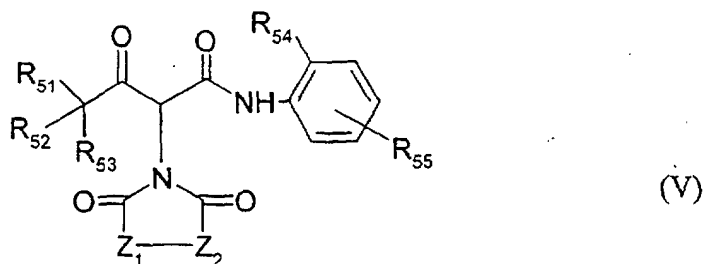
(IV)

worin

R_{31} , R_{32} , R_{33} und R_{34} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Aroxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxy-carbonyl, Alkylcarbamo-yl oder Alkylsulfa-moyl, wobei diese Reste weiter substituiert sein können und wobei mindestens einer dieser Reste eine Ballastgruppe enthält, und

Y einen von Wasserstoff verschiedenen, bei der chromogenen Kupplung abspaltbaren Rest (Fluchtgruppe) bedeuten.

8. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** Gelbkuppler der Formel V entspricht



in welcher

R_{51} , R_{52} , R_{53} unabhängig voneinander Alkyl bedeuten oder R_{52} und R_{53} gemeinsam einen drei- bis sechsgliedrigen Ring bilden;

R_{54} Alkyl, Alkoxy oder Halogen,

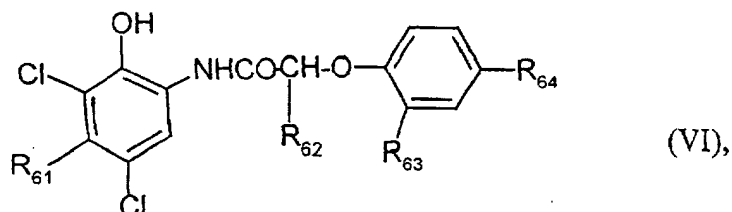
R_{55} Halogen, Alkyl, Alkoxy, Aryloxy, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbamoyl, Arylcarbamoyl, Alkylsulfamoyl, Arylsulfamoyl;

Z_1 -O-, -NR₅₆-;

Z_2 -NR₅₇- oder -C(R₅₈)R₅₉-;

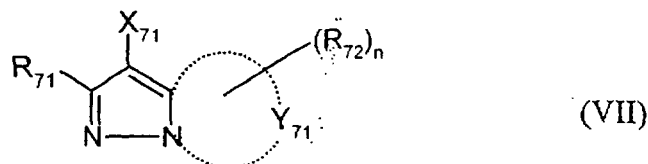
R_{56} , R_{57} , R_{58} und R_{59} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.

9. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Blaugrünkuppel einer der Formeln VI, VII und VIII entspricht



worin

R_{61} , R_{62} , R_{63} und R_{64} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten;



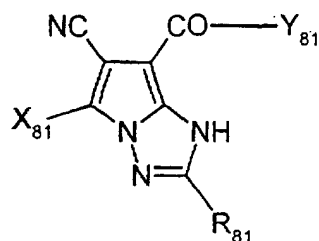
in der

R_{71} und R_{72} unabhängig voneinander für eine elektronenziehende Gruppe stehen,

X_{71} für H oder eine bei der Reaktion mit Entwickleroxidaionsprodukt abspaltbare Gruppe steht,

Y_{71} für eine Gruppe zur Vervollständigung eines stickstoffhaltigen Heterocyclus steht, mit der Maßgabe, daß eine durch R_{72} dargestellte Gruppe an ein Kohlenstoffatom des Heterocyclus gebunden ist,

n für 1 oder 2 steht;



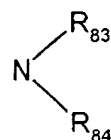
(VIII),

worin

R_{81} Wasserstoff oder einen Substituenten,

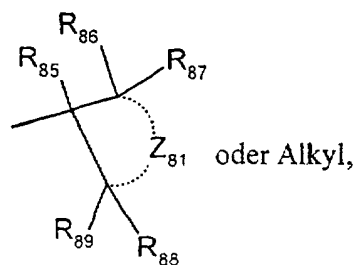
X_{81} ein Wasserstoffatom oder eine Abspaltgruppe und

Y_{81} OR_{82} oder



bedeuten, wobei

R_{82}



R_{83} Alkyl,

R_{84} Wasserstoff oder oder R_{83} .

R_{85} , R_{86} , R_{88} und R_{89} Wasserstoff oder einen Substituenten,

R_{87} einen Substituenten und

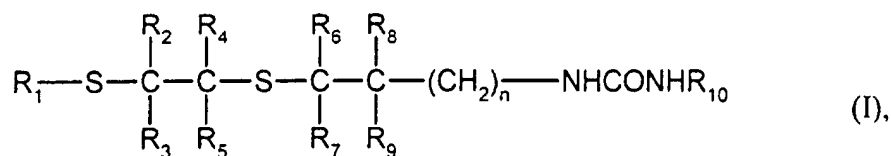
Z_{81} die restlichen nicht-metallischen Glieder eines 3-bis 8-gliedrigen Ringes bedeuten, wobei Z_{81} weitersubstituiert sein kann.

10. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Dotierungsmetall Iridium, Rhodium oder Quecksilber verwendet wird.

11. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine innere Zone der Silberhalogenidemulsion mit Hg^{2+} und eine äußere Zone mit Ir^{3+} , Ir^{4+} und/oder Rh^{3+} dotiert ist.
12. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht wenigstens 0,01 mmol AgI pro mol AgCl enthält.
13. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zone, die mit wenigstens einem Metall aus der Gruppe VIII oder IIB des Periodensystems der Elemente dotiert wird, gleichzeitig AgI enthält.
14. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die AgI-Menge 0,1 bis 20 mmol pro Mol AgCl beträgt.

Claims

1. Negatively developing colour photographic silver halide material having a support and 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, at least 95 mol% of the silver halides of which consist of AgCl, **characterised in that** at least one silver halide emulsion layer exhibits solarisation on analogue exposure.
2. Colour photographic silver halide material according to claim 1, **characterised in that** at least one silver halide emulsion layer contains a silver halide emulsion, the grains of which consist of at least two differently precipitated zones and the silver ratio of the outer zone to the remaining silver of the grains is 1/24 to 6/1.
3. Colour photographic silver halide material according to claim 2, **characterised in that** the outermost zone is produced by recrystallising a micrate emulsion onto the previously produced preliminary precipitate.
4. Colour photographic silver halide material according to claim 2, **characterised in that** at least one zone of the stated silver halide emulsion is doped with at least one metal from group VIII or IIB of the periodic system of elements or with Re, Au, Pb or Tl.
5. Colour photographic silver halide material according to claim 3, **characterised in that** the recrystallisation solvent used for recrystallisation of the micrate emulsion is a bithioether and/or an NaCl solution.
6. Colour photographic silver halide material according to claim 5, **characterised in that** the bithioether is of the formula I



in which

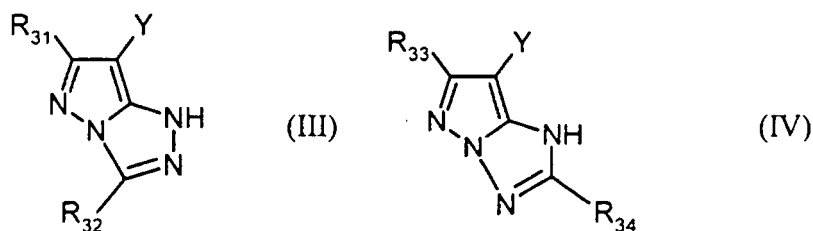
R_1 means an alkyl, alkenyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl radical having no more than 8 C atoms or $-\text{C}(\text{R}_6, \text{R}_7)-\text{C}(\text{R}_8, \text{R}_9)-(\text{CH}_2)_n\text{NHCONHR}_{10}$,

R_2 to R_9 mean H or alkyl having no more than 3 C atoms or, in pairs, the members of a five- or six-membered ring,

R_{10} means hydrogen or a substituent and

n means 0 or 1.

7. Colour photographic silver halide material according to claim 1, **characterised in that** the magenta coupler is of the formulae III or IV

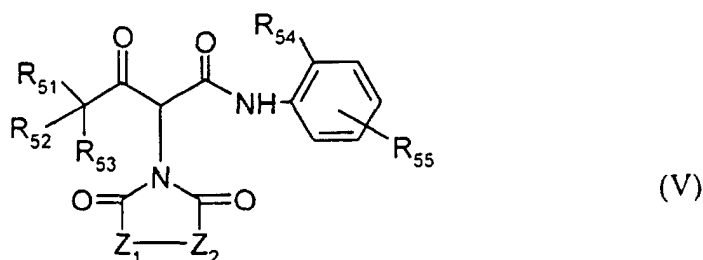


in which

R_{31} , R_{32} , R_{33} and R_{34} mutually independently mean hydrogen, alkyl, aralkyl, aryl, aroxy, alkylthio, arylthio, amino, anilino, acylamino, cyano, alkoxycarbonyl, alkylcarbamoyl or alkylsulphamoyl, where these radicals may be further substituted and where at least one of these radicals contains a ballast group, and

Y means a radical separable during chromogenic coupling (fugitive group) other than hydrogen.

8. Colour photographic silver halide material according to claim 1, **characterised in that** the yellow coupler is of the formula V



in which

R_{51} , R_{52} , R_{53} mutually independently mean alkyl or R_{52} and R_{53} together form a three- to six-membered ring;

R_{54} means alkyl, alkoxy or halogen,

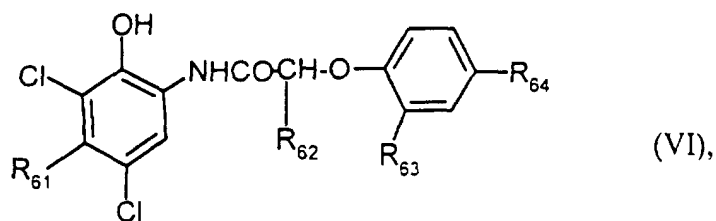
R_{55} means halogen, alkyl, alkoxy, aryloxy, alkoxycarbonyl, alkylsulphonyl, alkylcarbamoyl, arylcarbamoyl, alkylsulphamoyl, arylsulphamoyl;

Z_1 means -O-, -NR₅₆-;

Z_2 means -NR₅₇- or -C(R₅₈)R₅₉-;

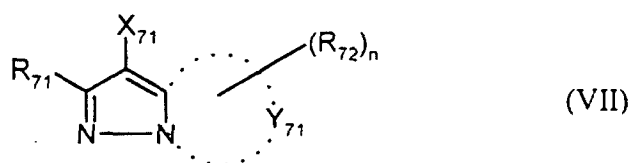
R_{56} , R_{57} , R_{58} and R_{59} mutually independently mean hydrogen or alkyl.

9. Colour photographic silver halide material according to claim 1, **characterised in that** the cyan coupler is of the formula VI, VII and VIII



10 in which

R_{61} , R_{62} , R_{63} and R_{64} mutually independently mean hydrogen or C_1 - C_6 alkyl;



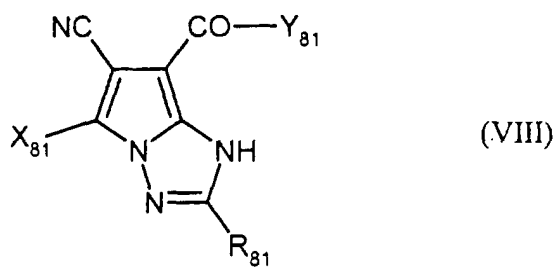
20 in which

R_{71} and R_{72} mutually independently mean an electron withdrawing group,

X_{71} means H or a group detachable during the reaction with developer oxidation product,

Y_{71} means a group for the completion of a nitrogen-containing heterocycle with the proviso that a group represented by R_{72} is linked to a carbon atom of said heterocycle, and

n means a number 1 or 2;

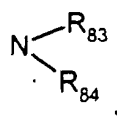


45 in which

R_{81} means hydrogen or a substituent,

X_{81} means a hydrogen atom or a detachable group, and

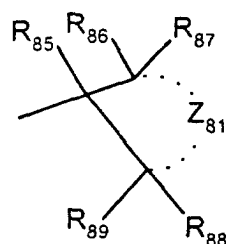
Y_{81} means OR_{82} or



where

R_{82}

means



or alkyl,

R_{83}

means alkyl,

R_{84}

means hydrogen or R_{83} ,

R_{85} , R_{86} , R_{88} and R_{89}

means hydrogen or a substituent,

R_{87}

means a substituent and

Z_{81}

means the remaining non-metallic members of a 3- to 8-membered ring, it being possible for Z_{81} to be further substituted.

10. Colour photographic silver halide material according to claim 4, **characterised in that** iridium, rhodium or mercury is used as the doping metal.
11. Colour photographic silver halide material according to claim 4, **characterised in that** an inner zone of the silver halide emulsion is doped with Hg^{2+} and an outer zone with Ir^{3+} , Ir^{4+} and/or Rh^{3+} .
12. Colour photographic silver halide material according to claim 1, **characterised in that** at least one silver halide emulsion layer contains at least 0.01 mmol AgI/mol AgCl.
13. Colour photographic silver halide material according to claim 4, **characterised in that** the zone being doped with at least one metal from group VIII or IIB of the periodic system of elements contains simultaneously AgI.
14. Colour photographic silver halide material according to claim 12, **characterised in that** the amount of AgI is 0.1 to 20 mmol/mol AgCl.

Revendications

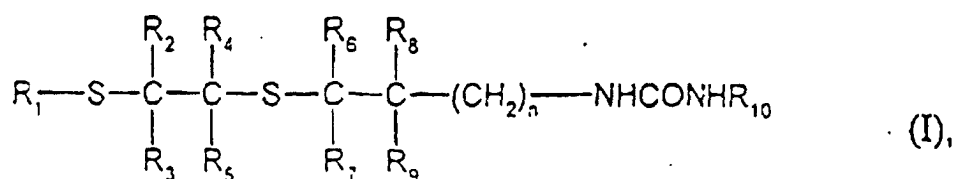
1. Matériau à base d'halogénure d'argent pour photographie en couleurs, à développement en négatif, comportant un support et au moins une couche d'émulsion à halogénure d'argent sensible au bleu, contenant au moins un coupleur jaune, au moins une couche d'émulsion à halogénure d'argent sensible au vert, contenant au moins un coupleur pourpre, et au moins une couche d'émulsion à halogénure d'argent sensible au rouge, contenant au moins un coupleur bleu, dont les halogénures d'argent consistent à raison d'au moins 95% en moles en AgCl, **caractérisé en ce qu'**au moins une couche d'émulsion à halogénure d'argent présente une solarisation lors de l'insolation analogue.
2. Matériau à base d'halogénure d'argent pour photographie en couleurs selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**au moins une couche d'émulsion à halogénure d'argent contient une émulsion à halogénure d'argent dont les grains sont constitués d'au moins deux zones précipitées différemment et le rapport de l'argent de la zone externe à l'argent restant des grains va de 1/24 à 6/1.

3. Matériau à base d'halogénure d'argent pour photographie en couleurs selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** la zone externe est produite par recristallisation d'une émulsion pour microphotographie sur le pré-précipité produit au préalable.

4. Matériau à base d'halogénure d'argent pour photographie en couleurs selon la revendication 2, **caractérisé en ce qu'**au moins une zone de ladite émulsion à halogénure d'argent est dopée avec au moins un métal du groupe VIII ou IIB du système périodique des éléments ou avec Re, Au, Pb ou Tl.

5. Matériau à base d'halogénure d'argent pour photographie en couleurs selon la revendication 3, **caractérisé en ce qu'**on utilise comme agent de recristallisation pour la recristallisation de l'émulsion pour microphotographie un bis-thioéther et/ou une solution de NaCl.

6. Matériau à base d'halogénure d'argent pour photographie en couleurs selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le bis-thioéther correspond à la formule I



dans laquelle

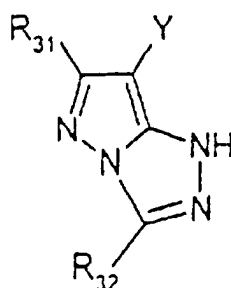
R_1 représente un radical alkyle, alcényle, cycloalkyle, aryle ou aralkyle n'ayant pas plus de 8 atomes de carbone, ou $-C(R_6, R_7)-C(R_8, R_9)-(CH_2)_nNHCONHR_{10}$,

R_2 à R_9 représentent H ou un groupe alkyle n'ayant pas plus de 3 atomes de carbone ou représentent par paires les chaînons d'un cycle à cinq ou six chaînons,

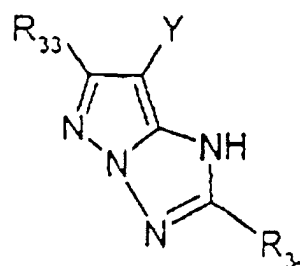
R_{10} représente un atome d'hydrogène ou un substituant et

n est 0 ou 1.

7. Matériau à base d'halogénure d'argent pour photographie en couleurs selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le coupleur pourpre correspond à la formule III ou IV



(III)



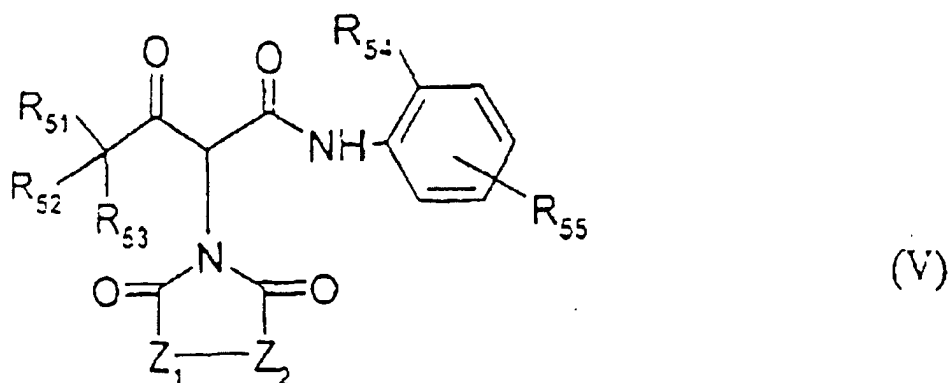
(IV)

dans lesquelles

R_{31} , R_{32} , R_{33} et R_{34} représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, aralkyle, aryle, aroxy, alkylthio, arylthio, amino, anilino, acylamino, cyano, alcoxycarbonyl, alkylcarbamoyle ou alkylsulfamoyle, ces radicaux pouvant être substitués davantage et au moins l'un de ces radicaux contenant un groupe de lestage, et

Y représente un radical séparable (groupe partant) lors de la copulation chromogène, différent d'un atome d'hydrogène.

8. Matériau à base d'halogénure d'argent pour photographie en couleurs selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le coupleur jaune correspond à la formule V



dans laquelle

R₅₁, R₅₂, R₅₃ représentent, indépendamment les uns des autres, un groupe alkyle, ou R₅₂ et R₅₃ forment ensemble un cycle à 3-6 chaînons.

R₅₄ représente un atome d'halogène ou un groupe alkyle ou alcoxy,

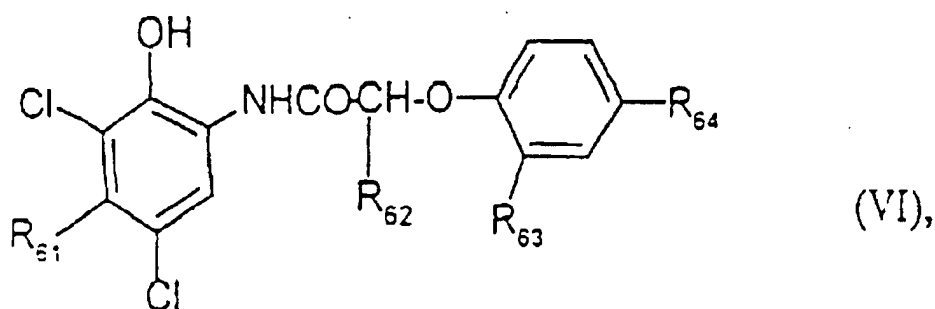
R₅₅ représente un atome d'halogène ou un groupe alkyle, alcoxy, aryloxy, alcoxycarbonyle, alkylsulfonyl, alkylcarbamoyl, arylcarbamoyl, alkylsulfonyl, arylsulfonyl,

Z₁ représente -O-, -NR₅₆-,

Z₂ représente -NR₅₇ ou -C(R₅₈)R₅₉-,

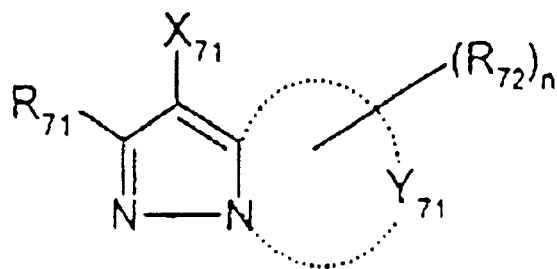
R₅₆, R₅₇, R₅₈ et R₅₉ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle.

9. Matériau à base d'halogénure d'argent pour photographie en couleurs selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le coupleur bleu correspond à l'une des formules VI, VII et VIII



dans laquelle

R₆₁, R₆₂, R₆₃ et R₆₄ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₆ ;



(VII)

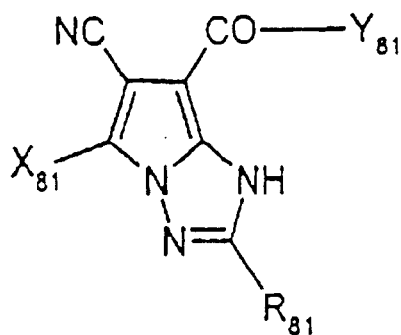
dans laquelle

R_{71} et R_{72} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe attirant les électrons,

X_{71} représente H ou un groupe séparable lors de la réaction avec le produit d'oxydation du développeur,

Y_{71} représente un groupe destiné à compléter un hétérocycle azoté, étant entendu qu'un groupe représenté par R_{72} est lié à un atome de carbone de l'hétérocycle,

n représente 1 ou 2 ;



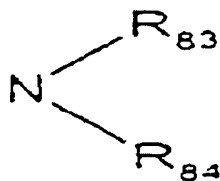
(VIII),

dans laquelle

R_{81} représente un atome d'hydrogène ou un substituant,

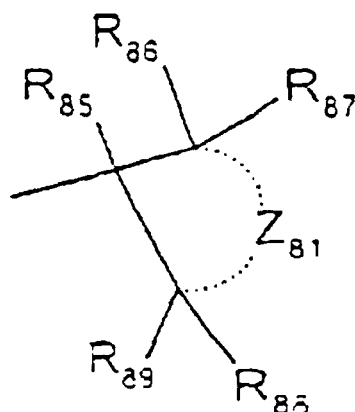
X_{81} représente un atome d'hydrogène ou un groupe séparable et

Y_{81} représente



OR82. ou,

R_{82} représentant



ou un

groupe alkyle,

R₈₃ représentant un groupe alkyle,

R₈₄ représentant un atome d'hydrogène ou R₈₃,

R₈₅, R₈₆, R₈₈ et R₈₉ représentant un atome d'hydrogène ou un substituant,

R₈₇ représentant un substituant et

Z₈₁ représentant les autres chaînons non métalliques d'un cycle à 3-8 chaînons, Z₈₁ pouvant être substitué davantage.

10. Matériau à base d'halogénure d'argent pour photographie en couleurs selon la revendication 4, **caractérisé en ce qu'on** utilise comme métal de dopage l'iridium, le rhodium ou le mercure.

11. Matériau à base d'halogénure d'argent pour photographie en couleurs selon la revendication 4, **caractérisé en ce qu'une** zone interne de l'émulsion à halogénure d'argent est dopée avec Hg²⁺ et une zone externe est dopée avec Ir³⁺, Ir⁴⁺ et/ou Rh³⁺.

12. Matériau à base d'halogénure d'argent pour photographie en couleurs selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'au** moins une couche d'émulsion à halogénure d'argent contient au moins 0,01 mmole d'AgI par mole d'AgCl.

13. Matériau à base d'halogénure d'argent pour photographie en couleurs selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la zone qui est dopée avec au moins un métal du groupe VIII ou IIB du système périodique des éléments contient en même temps AgI.

14. Matériau à base d'halogénure d'argent pour photographie en couleurs selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** la quantité d'AgI va de 0,1 à 20 mmoles par mole d'AgCl.

Fig. 1

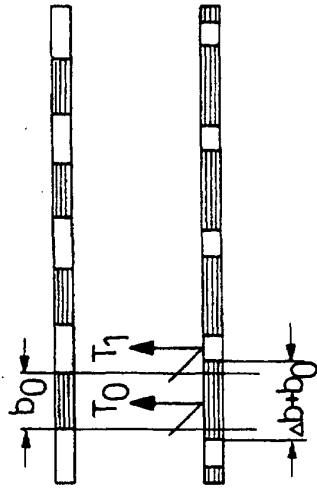


Fig. 2

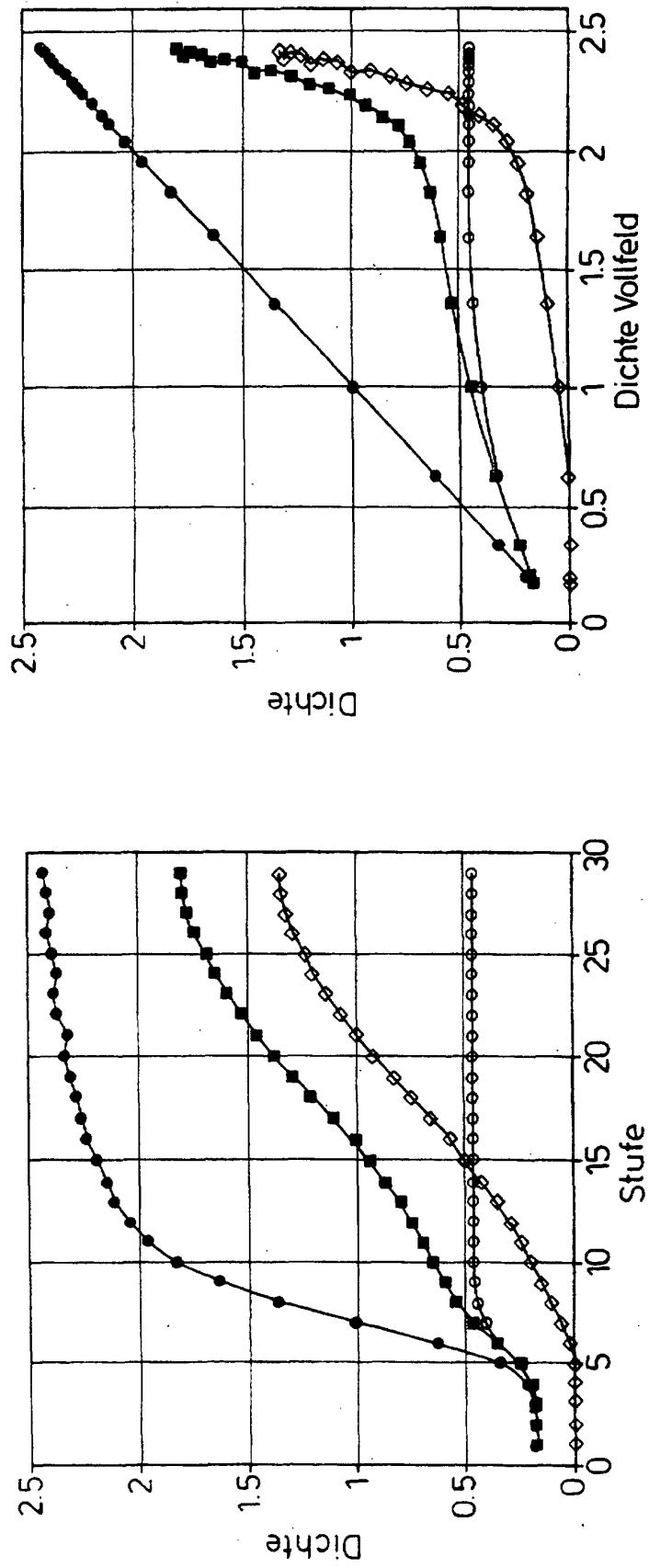


Fig. 3