(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 205 075 B1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **06.03.91**

(51) Int. Cl.5: **G03C 7/26**

(21) Anmeldenummer: **86107522.4**

(22) Anmeldetag: **03.06.86**

(54) Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial und Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder.

(30) Priorität: **11.06.85 DE 3520845**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.12.86 Patentblatt 86/51

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.03.91 Patentblatt 91/10

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 049 399
FR-A- 2 207 297
FR-A- 2 251 035

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**
W-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Matejec, Reinhart, Dr.**
Hegelstrasse 25
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Himmelmann, Wolfgang, Dr.**
Im Ziegelfeld 7
W-5090 Leverkusen 3(DE)
Erfinder: **Helling, Günter, Dr.**
In der Hildscheid 16
W-5068 Odenthal(DE)

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).

EP 0 205 075 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit verbesserten sensitometrischen Eigenschaften.

Von fotografischen Aufzeichnungsmaterialien werden hohe Empfindlichkeit, gute Schärfe und feine Körnigkeit verlangt. Hierzu ist es bereits bekannt, Emulsionsschichten in Teilschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit aufzuspalten, Antihalationsfarbstoffe und DIR-Verbindungen zu verwenden und z.B. die Körnigkeit durch eine begrenzte Diffusion von Farbstoffen zu reduzieren.

Es ist weiterhin bekannt, anstelle der als Bindemittel überwiegend verwendeten Gelatine synthetische polymere Verbindungen einzusetzen. Synthetische Polymere können weiterhin als Peptisationsmittel oder als Träger für hydrophobe Substanzen, z.B. in Form beladener Latices, siehe US 4 199 363, verwendet werden. Zum Teil werden hierdurch hervorragende Körnigkeiten erreicht, verwiesen wird auf DE-A 3 036 846 und EP-A 93 924.

Die Verwendung von Polymeren wird zusammenfassend referiert in der Research Disclosure 19 551, 20 502, 18 735, 18 549, 17 709, 17 329 und 15 638. Verwiesen wird weiterhin auf DE-A 2 745 287, US-A 3 411 911, US-A 3 536 491, US-A 2 852 386, US-A 2 772 163, DE-A 1 472 746, DE-A 1 522 387, EP-A 69 671, US-A 2 272 191 und US-A 2 772 163.

Derartige Polymere können mit Farbkupplern beladen werden, wie es z.B. bekannt ist aus DE-A 2 541 274, DE-A 2 541 230, DE-A 2 541 276, EP-A 0 014 921, US-A 4 133 687, EP-A 0 069 671, DD 144 129, EP-A 0 130 115, DD 138 831, DE-A 2 820 092, DE-A 1 597 467, US-A 4 291 113, GB-A 2 072 365, DE-A 2 835 856, GB-A 1 516 855, DE-A 30 36 846, DE-A 2 815 635.

Die bekannten Maßnahmen weisen aber noch Nachteile hinsichtlich ihrer sensitometrischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Schärfe bei guter Körnigkeit und Empfindlichkeit auf.

Der Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit verbesserten Eigenschaften anzugeben, welches insbesondere eine verbesserte Schärfe aber auch eine gute Körnigkeit und Empfindlichkeit aufweisen soll.

Es wurde nun ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht gefunden, die in eine relativ unempfindliche Teilschicht L und wenigstens eine empfindlichere Teilschicht H aufgespalten ist, wobei den Teilschichten H und L wenigstens ein Farbkuppler zugeordnet ist. Erfindungsgemäß ist in wenigstens einer Teilschicht H wenigstens ein synthetisches Polymer P und Gelatine enthalten, wobei in dieser Teilschicht das Gewichtsverhältnis aller synthetischer Polymeren P und Gelatine zwischen 30:70 und 80:20 liegt und in der Teilschicht L das Verhältnis von Polymer zu Gelatine kleiner als 25:75 ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt das Gewichtsverhältnis wenigstens 40:60 und in einer weiteren Ausführungsform liegt es zwischen 40:60 und 60:40.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt in der Teilschicht H ein niedermolekularer Farbkuppler vor, während der Teilschicht L ein niedermolekularer und/oder polymerer Kuppler zugeordnet ist.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder gefunden, bei dem das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial bildmäßig belichtet und in einem Farbentwickler entwickelt wird. Der Farbentwickler enthält vorzugsweise ein p-Phenylendiamin.

Unter synthetischen Polymeren werden im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise synthetische hochmolekulare Verbindungen aus der Gruppe der Polymerisationsprodukte, der Polykondensationsprodukte und der Polyadditionsprodukte verstanden.

Polymerisationsprodukte sind vorzugsweise Polymerisate aus ethylenisch ungesättigten niedermolekularen Verbindungen und Polymerisate aus niedermolekularen Verbindungen die eine Ringstruktur aufweisen.

Ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind beispielsweise Ethylen, Butadien, Isopren, Vinylaromaten wie Styrol, α-Methylstyrol, Divinylbenzol, Chlormethylstyrol, Vinyltoluol, (Meth-)acrylsäurederivate wie gegebenenfalls substituierte (Meth-)acrylsäureester, (Meth-)acrylsäureamide, (Meth-)acrylsäure, Vinylester, Vinylamide, Vinylether, Vinylheterocyclen u.a. Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylsulfone, Vinylsulfonamide, Vinylketone, Maleinsäurederivate, Fumarsäurederivate, Itaconsäurederivate, (Meth-)allylverbindungen, Vinylthioether, Vinylsilane, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, (Meth-)acrylnitril.

Beispiele für die genannten Verbindungsklassen sind in der Research Disclosure 19 551 (1980) und Yocum, Nyquist "Functional Monomers", 2 Bde., New York, Dekker 1973, aufgeführt.

Niedermolekulare Verbindungen, die eine Ringstruktur aufweisen, sind z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Aziridine, Tetrahydrofuran, Caprolactam, Epichlorhydrin.

Polykondensationsprodukte und Polyadditionsprodukte sind z.B. Polyester, Polyamide, Polycarbonate, Polysulfone, Polyurethane, Polysiloxane, Polyharnstoffe, Phenol-Formaldehydharze, Polyimide, Polypheny-

lenoxid, Epoxidharze, Harnstoff-Formaldehydharze. Beispiele für die Verbindungen sind beschrieben in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 19, Verlag Chemie, Weinheim 1980.

Besonders bevorzugte synthetische Polymere sind die aus der deutschen Patentschrift 1 522 387 bekannten nichtionischen Polyurethane, die aus der deutschen Patentschrift 1 522 393 bekannten anionischen Polyurethane, die eine zur Salzbildung befähigte Phosphonsäure-, Phosphorsäureester-oder Phosphorsäureamid-Gruppe enthalten und die aus der deutschen Patentschrift 1 472 746 anionischen Polyurethane.

Vorzugsweise werden Polymere eingesetzt, die in Dispersionsform vorliegen, d.h. einen teilchenförmigen Charakter aufweisen. Dabei liegt die mittlere Teilchengröße im Bereich von 20 - 2000 nm, bevorzugt im Bereich von 20 - 500 nm.

Weiterhin sind Polymere bevorzugt, deren Glasübergangstemperatur T_g unterhalb von $+25^\circ$ C liegt.

Weiterhin sind Polymerdispersionen bevorzugt, die nichtionisch sind oder eine anionische Ladung aufweisen.

Weiterhin sind Polymere bevorzugt, die ein gewisses Lösungsvermögen für den verwendeten Farbkuppler zeigen. Eine Löslichkeit vom Farbkuppler im Polymer liegt vor, wenn ein Polymer/Kuppler-Gemisch, hergestellt durch Eindampfen einer Lösung aus Polymer und Kuppler, bei einer differentialthermoanalytischen Messung keine Schmelzenthalpie des Kupplers aufweist. Polymere die mehr als 5 % Farbkuppler lösen können, sind bevorzugt geeignet.

Die Polymeren werden derart eingesetzt, daß sie eine beschränkte Diffusion des bei der Farbkupplung aus dem Farbkuppler entstandenen Farbstoffes ermöglichen.

Vorzugsweise sind Latices geeignet, die beladbar sind. Insbesondere sind die in DE-A 3 036 846, DE-A 1 522 387, DE-A 1 472 746 beschriebenen Polymeren geeignet. Bevorzugte Beispiele für Polymere sind L1 bis L180 aus Research Disclosure 19 551, Polymer I bis Polymer V aus DE-A 3 036 846, Polyester S. 6 Zeile 33 - S. 7 Zeile 22 der EP 0 069 671.

Besonders bevorzugte Polymere sind im folgenden angegeben. Zum Teil sind sie mit Kupplern beladen.

Polymer P1:

Polymer II der DE-A 3 036 846 bzw. US-A 4 388 403 wird mit dem im folgenden angegebenen Farbkuppler C2 beladen. Im Verhältnis Polymer:Kuppler von 8:1. Hierbei wird verfahren wie unter Dispersion 1 der DE-A 3 036 846 angegeben.

Polymer P2:

Polymer P2 wird hergestellt wie Polymer P1, nur daß anstelle des dort angegebenen Kupplers der im folgenden angegebene Purpurkuppler M1 verwendet wird.

Polymer P3:

Polymer IV der DE-A 3 036 846 wird im Gewichtsverhältnis 8:1 beladen mit dem folgenden angegebenen Gelbkuppler Y1 gemäß der unter Dispersion IV angegebenen Herstellungsvorschrift der DE-A 3 036 846.

Polymer P4:

Herstellung gemäß Polymer V der DE-A 3 036 846, welches im Gewichtsverhältnis 1:1 mit dem im folgenden unter angegebenen Kuppler beladen wird gemäß der unter Dispersion IV angegebenen Herstellungsvorschrift der DE-A 3 036 846.

Polymer P5:

Herstellung gemäß Polymer II der DE-A 3 036 846, welches im Gewichtsverhältnis 1:1 mit dem

folgenden angegebenen Purpurkuppler M2 beladen wird gemäß der unter Dispersion IV angegebenen Herstellungsvorschrift der DE-A 3 036 846.

Polymer P6:

Verbindung 4 der DE-PS 1 472 746, welche im Gewichtsverhältnis 1:1 mit dem im folgenden angegebenen Gelbkuppler Y1 beladen wird, wobei gemäß der unter Dispersion IV angegebenen Herstellungsvorschrift der DE-A 3 036 846 bei der Beladung verfahren wird.

Polymer P7:

Verbindung 2 der DE-PS 1 472 746.

Polymer P8:

Verbindung 5 der DE-PS 1 472 746.

Die vorstehend genannten Polymeren werden insbesondere den hochempfindlichen Teilschichten eines Color-Negativ-Materials zugesetzt. Außer Silberhalogenid können in den hochempfindlichen Teilschichten enthalten sein: Farbmasken, Weißkuppler, Scavanger, DIR-Kuppler sowie auch DAR-Kuppler. Eine Kombination der hier genannten Polymeren in den hochempfindlichen Teilschichten mit DIR-Kupplern ist besonders vorteilhaft, weil durch diese über Kanteneffekte die Schärfe erhöht wird. Eine Kombination dieser Polymeren mit DAR-Kupplern (Development Accelerator Release) wirkt einer Kornvergrößerung entgegen.

AuBerdem können die hochempfindlichen Teilschichten auch Gießhilfsmittel wie Netzmittel und Verdikker usw. enthalten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird wenigstens ein Teil der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren als Träger für einen Farbkuppler verwendet. In diesem Fall liegt also ein mit einem Kuppler beladener Latex vor. Hierbei kann es besonders vorteilhaft sein, eine Abmischung aus beladenem und unbeladenem Latex zu verwenden.

Die Teilschicht L kann die üblichen Bestandteile enthalten, also zusätzlich zur Silberhalogenidemulsion Farbkuppler, Masken, Weißkuppler, Scavanger, DIR-Kuppler und/oder DAR-Kuppler. Diese Bestandteile, insbesondere die Farbkuppler, können auch in der niedrigempfindlichen Schicht auf einen Latex aufgezogen werden, welcher dann als beladener Latex vorliegt. Es ist auch möglich, die Kuppler in Form polymerer Kuppler festzulegen.

Üblicherweise ist das Kuppler/Silber-Verhältnis in der niedrigempfindlichen Schicht L größer als in der höher empfindlichen Teilschicht H.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist in einer bevorzugten Ausführungsform jeweils wenigstens eine blau-, grün- und rotempfindliche Schicht auf. Hiervon ist wenigstens eine Schicht erfindungsgemäß in zwei Teilschichten L und H aufgespalten. Besonders bevorzugt ist es, alle spektral sensibilisierten Schichten in wenigstens zwei Teilschichten unterschiedlicher Empfindlichkeit aufzuteilen.

Die Teilschichten gleicher spektraler Empfindlichkeit können benachbart liegend zu Doppel- oder Mehrfachschichtpaketen zusammengefaßt sein, es können aber auch die Teilschichten einer spektralen Empfindlichkeit mit den Schichten einer anderen spektralen Empfindlichkeit aber auch in beliebiger, jeweils die vorteilhafteste Konstellation erzielenden Reihenfolge abwechseln.

Vorzugsweise liegt wenigstens eine blauempfindliche Schicht oberhalb der grün- und rotempfindlichen Schichten und ist von diesen durch eine Gelbfilterschicht getrennt. Zusätzlich zu den lichtempfindlichen Schichten können weitere Schutz- und Zwischenschichten verwendet werden.

Schichtaufbauten, bei denen wenigstens eine Emulsionsschicht in Teilschichten unterschiedlicher Empfindlich keit aufgespalten sind, sind z.B. bekannt aus der DE-A 1 958 709 (Pankow).

Typisch verwendbare Aufbauten sind im folgenden angegeben, wobei die üblichen Zwischenschichten der Übersichtlichkeit halber weggelassen wurden.

Hierbei bedeuten:

r rotempfindliche Teilschicht, geringe Empfindlichkeit

R	rotempfindliche Teilschicht, mittlere Empfindlichkeit
RR	rotempfindliche Teilschicht, höchste Empfindlichkeit
g	grünempfindliche Teilschicht, geringe Empfindlichkeit
G	grünempfindliche Teilschicht, mittlere Empfindlichkeit
GG	grünempfindliche Teilschicht, höchste Empfindlichkeit
b	blauempfindliche Teilschicht, geringe Empfindlichkeit
B	blauempfindliche Teilschicht, mittlere Empfindlichkeit
BB	blauempfindliche Teilschicht, höchste Empfindlichkeit
GF	Gelbfilter
Tr	Schichtträger

Aufbauten				
I	II	III	IV	V
		BB	BB	
		b	b	
			GF	
BB	BB	GG	GG	BB
b	b	RR	RR	b
GF	GF	GF	GF	GF
GG	GG	G	G	GG
g	RR	R	g	G
				g
RR	g	g	R	RR
r	r	r	r	R
				r
Tr	Tr	Tr	Tr	Tr

Bei der Beurteilung der Empfindlichkeit der einzelnen Teilschichten kommt es nicht auf die Absolutempfindlichkeit an, sondern auf die effektive Empfindlichkeit unter Berücksichtigung der jeweiligen Position innerhalb des farbfotografischen Mehrschichtenmaterials. Zweckmäßigerweise beträgt der Unterschied der effektiven Empfindlichkeit zwischen 0,1 und 1,0 relativen log Ixt-Einheiten. Im Einzelfall wird die Empfindlichkeitsdifferenz so gewählt, daß sich bei der farbfotografischen Verarbeitung eine ausgeglichene Gradationskurve ohne wahrnehmbare Verzerrung ergibt.

Außer den bereits genannten Schichten können weitere, nicht lichtempfindliche Hilfsschichten in dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial vorhanden sein, z.B. Haftschichten, Lichthofschutzschichten oder Deckschichten, insbesondere Zwischenschichten zwischen den lichtempfindlichen Schichten, wodurch die Diffusion von Entwickleroxidationsprodukten aus einer Schicht in eine andere wirksam unterbunden werden soll. Zu diesem Zweck können derartige Zwischenschichten ferner bestimmte Verbindungen enthalten, die mit Entwickleroxidationsprodukten zu reagieren vermögen. Derartige Schichten werden vorzugsweise zwischen benachbarten lichtempfindlichen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordnet. Auch kann in diese Zwischenschichten eine wenig empfindliche Silberhalogenidemulsion eingelagert sein, mit einem mittleren Korndurchmesser von etwa 0,1 µm oder kleiner, die Chlorid, Bromid und gegebenenfalls Iodid enthält. Eine solche Schicht wirkt sich besonders förderlich auf die Empfindlichkeit der angrenzenden Schichten aus. Die wenig empfindliche Silberhalogenidemulsion kann aber auch direkt in die lichtempfindlichen Schichten eingebracht sein.

Den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten sind vorzugsweise Farbkuppler zugeordnet,

die mit Farbentwickleroxidationsprodukten unter Bildung eines Farbstoffes reagieren können. Bevorzugt sind die Farbkuppler direkt benachbart zur Silberhalogenidemulsionsschicht und insbesondere in dieser selbst enthalten.

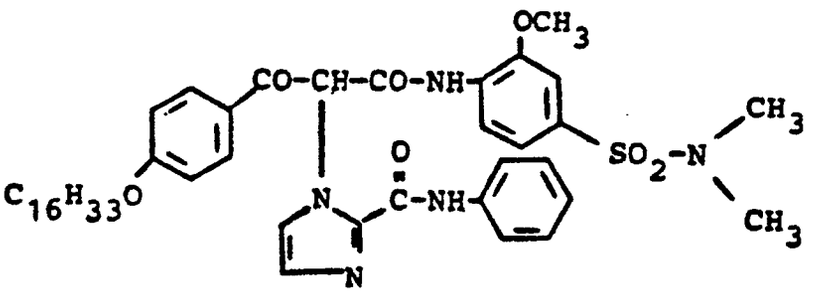
So kann die rotempfindliche Schicht beispielsweise einen Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes enthalten, in der Regel einen Kuppler vom Phenol- oder α-Naphtholtyp. Die grünempfindliche Schicht kann beispielsweise mindestens einen Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes enthalten, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons verwendet werden.

Die blauempfindliche Schicht kann beispielsweise mindestens einen Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes, in der Regel einen Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung enthalten. Bei den Farbkupplern kann es sich z.B. um 6-, 4- und um 2-Äquivalentkupplern handeln. Geeignete Kuppler sind beispielsweise bekannt aus den Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. Pelz in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III, Seite 111 (1961), K. Venkataraman in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971) und T.H. James, "The Theory of the Photographic Process", 4. Ed., S. 353-362, sowie aus der Zeitschrift Research Disclosure Nr. 17643 vom Dezember 1978, Abschnitt VII, veröffentlicht von Industrial Opportunities Ltd., Homewell Havant, Hampshire, PO9 1 EF in Großbritannien. Zur Verbesserung der Farbwiedergabe können die üblichen Maskenkuppler verwendet werden. Das Aufzeichnungsmaterial kann weiterhin DIR-Verbindungen und Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten keinen Farbstoff ergeben, enthalten. Die von den DIR-Verbindungen abspaltbaren Inhibitoren können unmittelbar oder über nicht hemmende Zwischenverbindungen abgespalten werden.

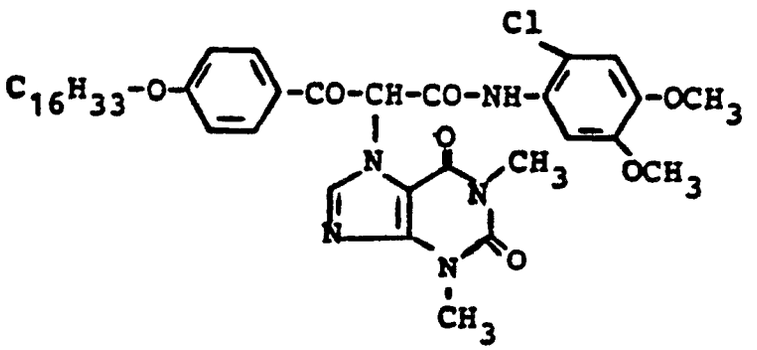
Verwiesen wird auf GB 953 454, US 3 632 345, US 4 248 962 und GB 2 072 363 und Research Disclosure Nr. 10226 vom Oktober 1972.

Beispiele für besonders geeignete Gelbkuppler sind in folgender Tabelle angegeben:

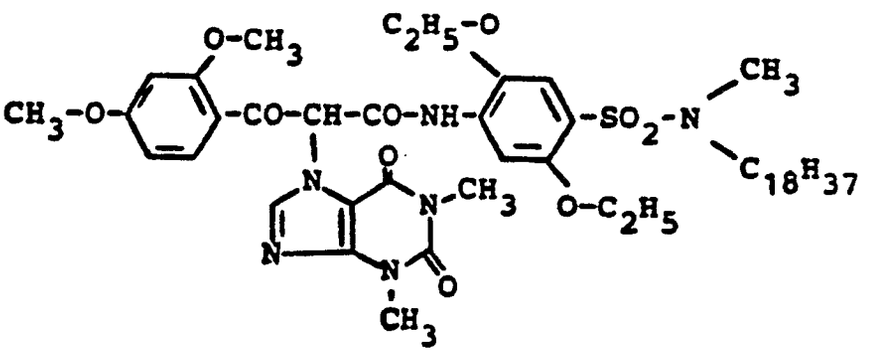
Y1



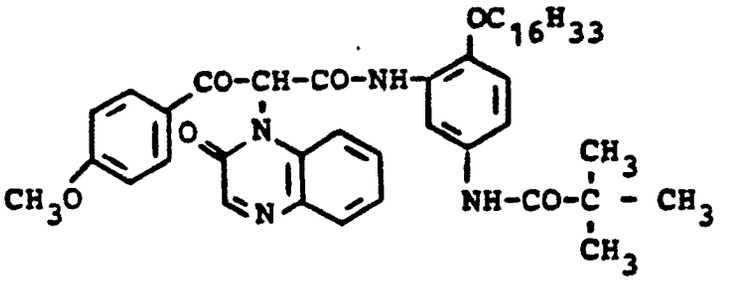
Y2



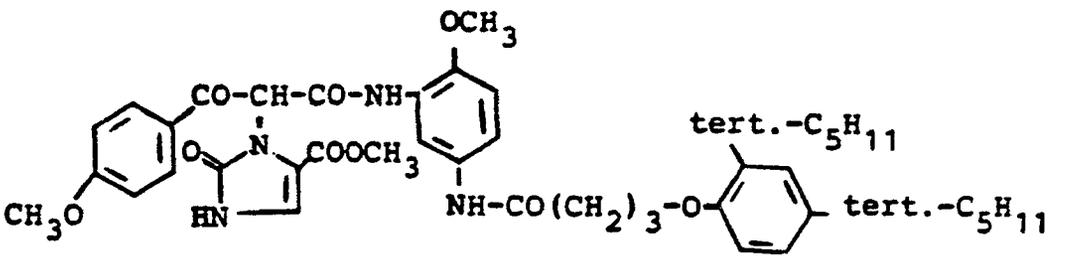
Y3



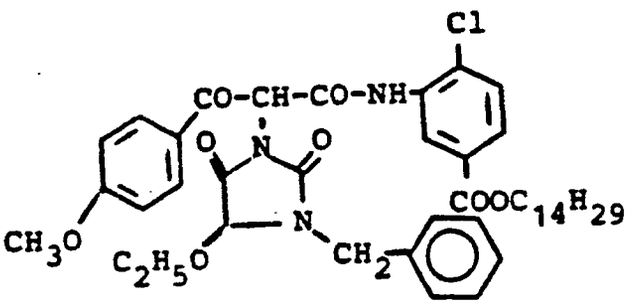
Y4



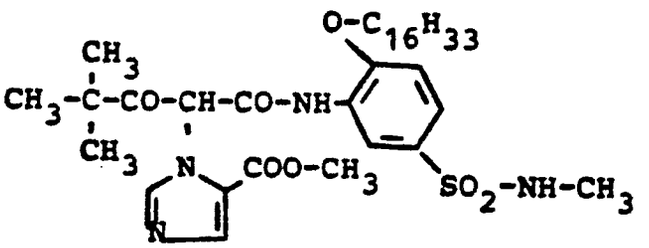
Y5



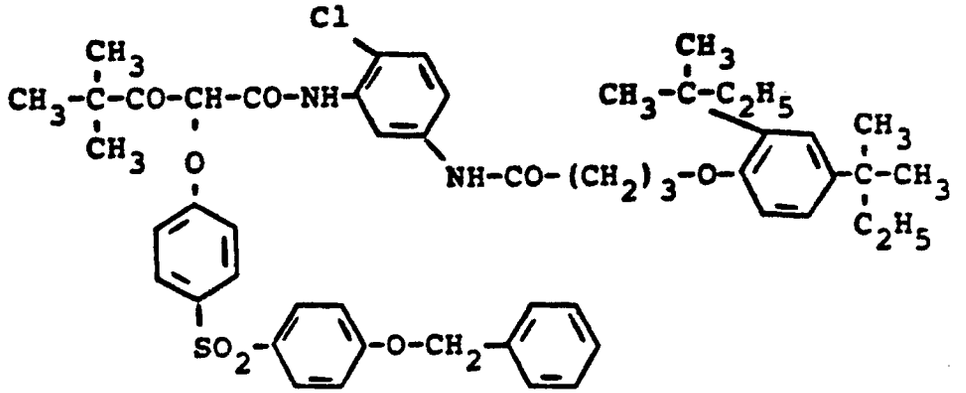
Y6



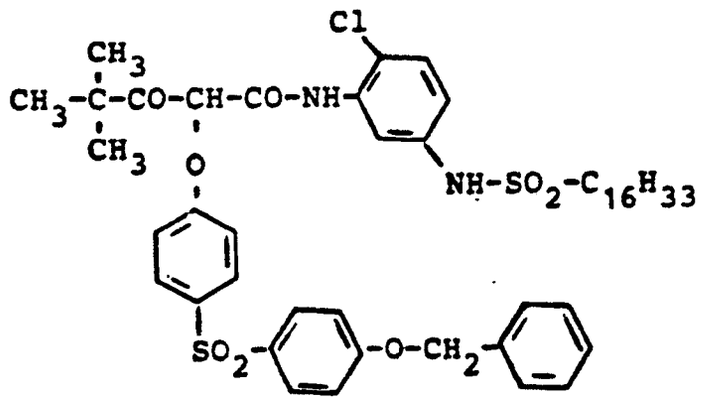
Y7



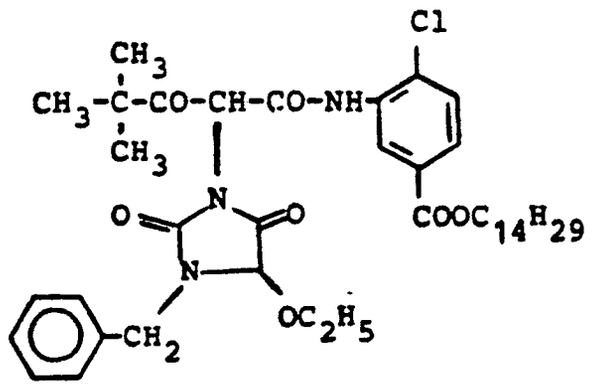
Y8



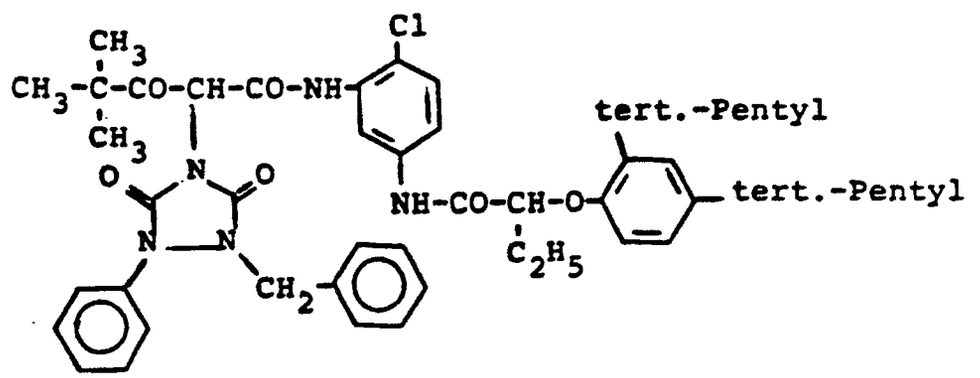
Y9



Y10

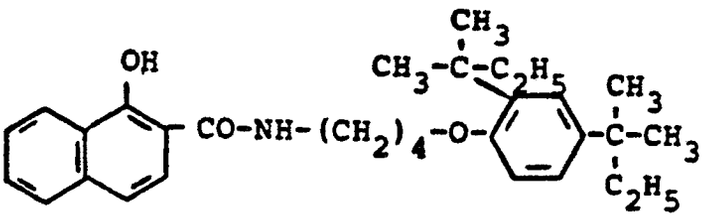


Y 11

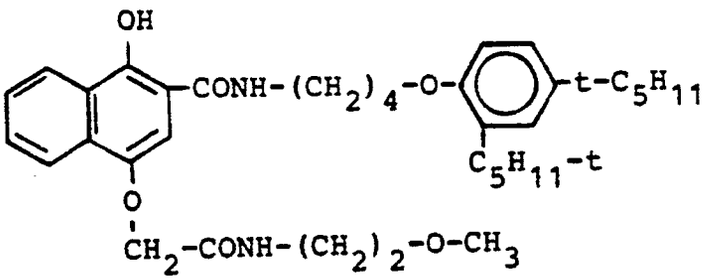


Beispiele für besonders geeignete Blaugrünkuppler sind in folgender Tabelle angegeben:

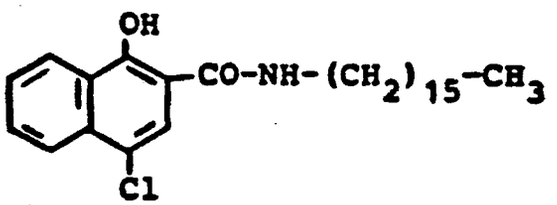
C1



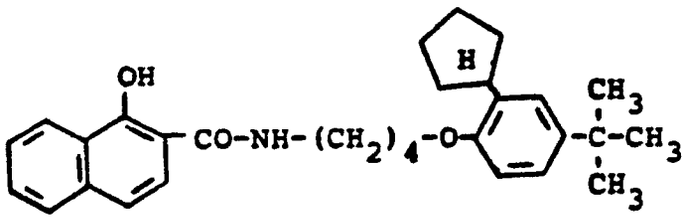
C2



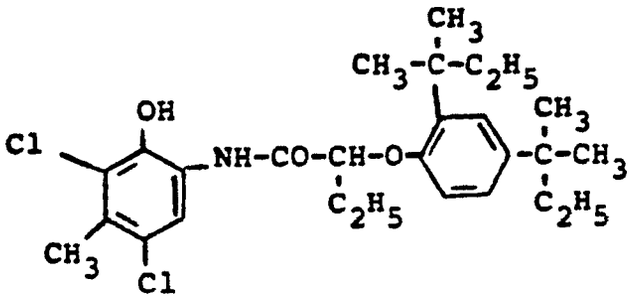
C3



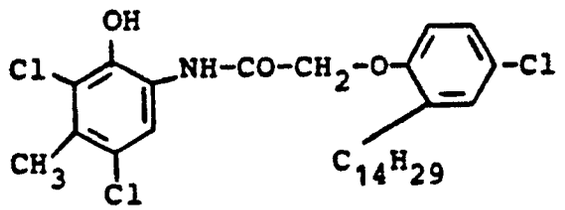
C4



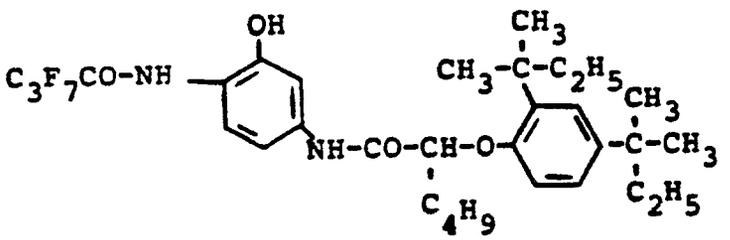
C5



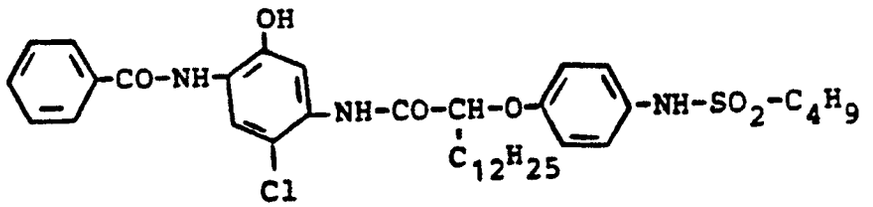
C6



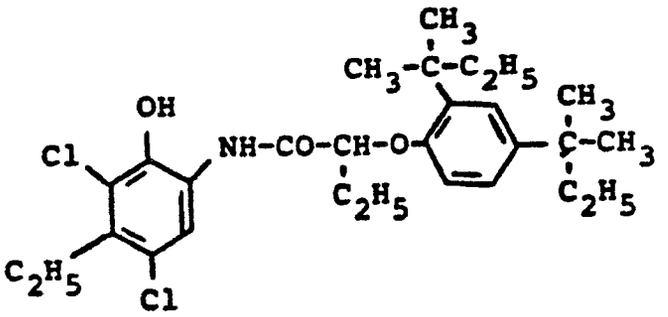
C7



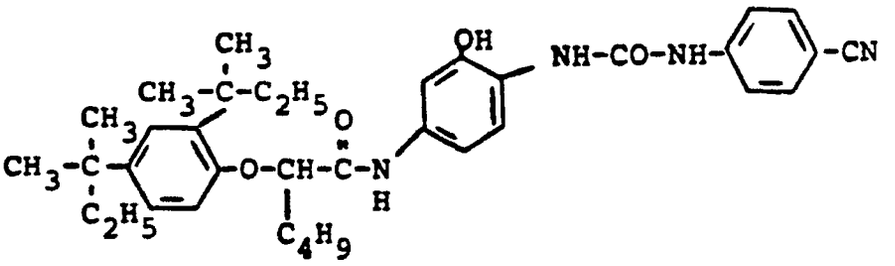
C8



C9

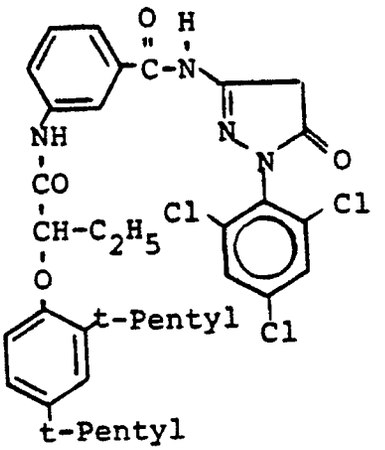


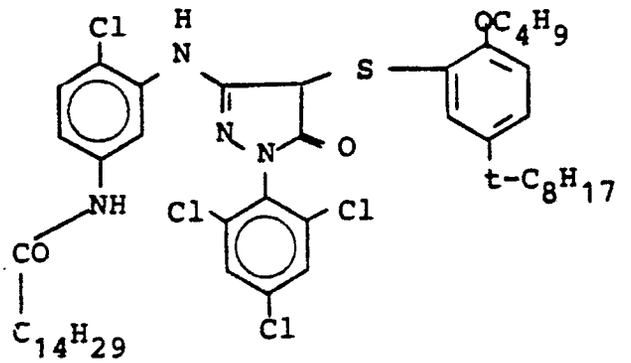
C10



Typische Purpurkuppler sind im folgenden angegeben:

M1





Die verwendeten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen können als Halogenid Chlorid, Bromid und Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 12 Mol-% aus AgI, zu 0 bis 50 Mol-% aus AgCl und zu 50 bis 100 % aus AgBr. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um überwiegend kompakte Kristalle, die z.B. kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen. Sie lassen sich dadurch kenn-

zeichnen, daß sie im wesentlichen eine Dicke von mehr als 0,2 µm aufweisen. Das durchschnittliche Verhältnis von Durchmesser zu Dicke ist bevorzugt kleiner als 8:1, wobei gilt, daß der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können alle oder einzelne Emulsionen aber auch im wesentlichen tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 8:1 ist. Bei den Emulsionen kann es sich um monodisperse Emulsionen handeln, welche bevorzugt eine mittlere Korngröße von 0,3 µm bis 1,2 µm aufweisen. Die Silberhalogenidkörner können einen geschichteten Kornaufbau aufweisen.

Die Emulsionen können chemisch sensibilisiert sein. Zur chemischen Sensibilisierung der Silberhalogenidkörner sind die üblichen Sensibilisierungsmittel geeignet. Besonders bevorzugt sind schwefelhaltige Verbindungen, beispielsweise Allylisothiocyanat, Allylthioharnstoff und Thiosulfate. Geeignet als chemische Sensibilisatoren sind auch Edelmetalle bzw. Edelmetallverbindungen wie Gold, Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium oder Rhodium. Diese Methode der chemischen Sensibilisierung ist in dem Artikel von R. Koslowsky, Z.Wiss.Phot. 46 , 65-72 (1951), beschrieben. Es ist ferner möglich, die Emulsionen mit Polyalkylenoxid-Derivaten zu sensibilisieren. Verwiesen wird weiter auf die oben angegebene Research Disclosure Nr. 17 643, Abschnitt III.

Die Emulsionen können in an sich bekannter Weise optisch sensibilisiert werden, z.B. mit den üblichen Polymethinfarbstoffen, wie Neutrocyaninen, basischen oder sauren Carbocyaninen, Rhodacyaninen, Hemicyaninen, Styrylfarbstoffen, Oxonolen und ähnlichen. Derartige Sensibilisatoren sind von F.M. Hamer in "The Cyanine Dyes and related Compounds", (1964), beschrieben. Verwiesen sei diesbezüglich insbesondere auf Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 18, Seiten 431 ff und auf die oben angegebene Research Disclosure Nr. 17 643, Abschnitt IV.

Es können die üblichen Antischleiermittel und Stabilisatoren verwendet werden. Als Stabilisatoren sind besonders geeignet Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl-oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. in dem Artikel von Birr, Z.Wiss.Phot. 47, 1952), S. 2-58, beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren und Antischleiermittel sind in der oben angegebenen Research Disclosure Nr. 17 643 in Abschnitt IV angegeben. Geeignete Verbindungen zur Verbesserung der Formalinbeständigkeit sind in der US-A 464 463 angegeben.

Das Aufzeichnungsmaterial kann Stabilisatoren gegen sichtbares und UV-Licht sowie zur Verbesserung der Lagerungsstabilität enthalten, die gegebenenfalls in polymerer Form vorliegen können. Besonders gute Stabilisatoren in diesem Sinne sind z.B. Aminoallylidenmalonitrile.

Die zusätzlichen Bestandteile des fotografischen Materials können nach üblichen, bekannten Methoden eingearbeitet werden. Wenn es sich um wasser- oder alkalilösliche Verbindungen handelt, können sie in Form von wäßrigen Lösungen, gegebenenfalls unter Zusatz von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Aceton oder Dimethylformamid, zugesetzt werden. Wenn sie wasser-bzw. alkaliunlöslich sind, können sie in an sich bekannter Weise in dispergierter Form in die Aufzeichnungsmaterialien eingearbeitet werden. Zum Beispiel kann man eine Lösung dieser Verbindungen in einem niedrig siedenden organischen Lösungsmittel direkt mit der Silberhalogenidemulsion oder zunächst mit einer wäßrigen Gelatinelösung vermischen und darauf das organische Lösungsmittel entfernen. Die so erhaltene Dispersion der jeweiligen Verbindung kann anschließend mit der Silberhalogenidemulsion vermischt werden. Gegebenenfalls verwendet man zusätzlich noch sogenannte Ölformer, in der Regel höhersiedende organische Verbindungen, die die zu dispergierenden Verbindungen in Form öliger Tröpfchen einschließen.

Verwiesen wird in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die US-Patentschriften 2 322 027, 2 533 514, 3 689 271, 3 764 336 und 3 765 897. Es ist auch möglich, z.B. Kuppler in Form beladener Latices einzubauen, siehe DE-OS 2 541 274 und EP-A 14 921. Weiterhin können die Bestandteile auch als Polymere im Material festgelegt werden, siehe z.B. DE-OS 2 044 992, US 3 370 952 und US 4 080 211.

Für die erfindungsgemäßen Materialien können die üblichen Schichtträger verwendet werden, z.B. Träger aus Celluloseestern, z.B. Celluloseacetat und aus Polyestern. Geeignet sind ferner Papierträger, die gegebenenfalls beschichtet sein können z.B. mit Polyolefinen, insbesondere mit Polyethylen oder Polypropylen. Verwiesen wird diesbezüglich auf die oben angegebene Research Disclosure Nr. 17 643, Abschnitt XVII.

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen filmbildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere Gelatine. Begußhilfsmittel und Weichmacher können verwendet werden. Verwiesen wird auf die in der oben angegebenen Research Disclosure 17 643 in Abschnitt IX, XI und XII angegebenen Verbindungen.

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des heterocyclischen Ethylenimins und des Acryloyltyps. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 2 218 009 zu härten, um

farbfotografische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung geeignet sind. Es ist ferner möglich, die fotografischen Schichten bzw. die farbfotografischen Mehrschichtenmaterialien mit Härtern der Diazin-Triazin-oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 439 551, 2 225 230, 2 317 672 und aus der oben angegebenen Research Disclosure 17 643, Abschnitt XI bekannt.

Die Härtung wird bevorzugt so eingestellt, daß die Quellung der Schichten im Wasser (10° DH) bei 38° C (5 Min) nicht unter 2,3-2,6 sinkt und sich eine für die Verarbeitung ausreichende Naßkratzfestigkeit ergibt.

Weitere geeignete Zusätze werden in der Research Disclosure 17 643 und in "Product Licensing Index" von Dezember 1971, Seiten 107-110, angegeben.

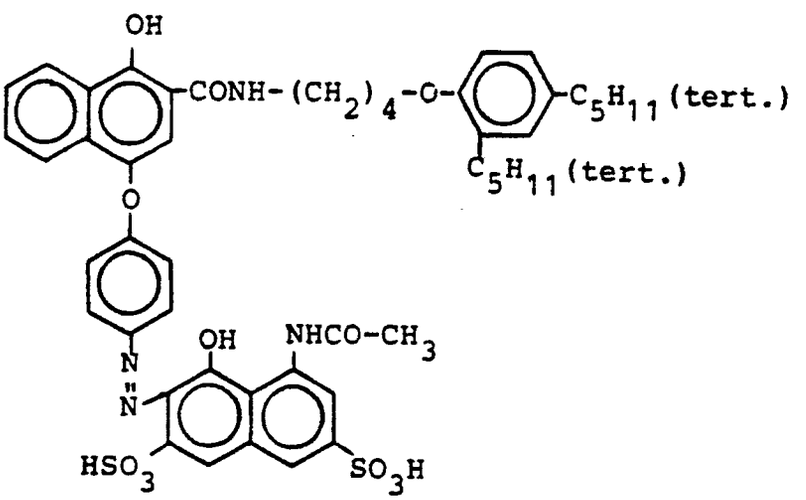
Geeignete Farbentwicklersubstanzen für das erfindungsgemäße Material sind insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, z.B. 4-Amino-N,N-diethyl-anilinhydrochlorid: 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-β-(methansulfonamido)-ethyl-anilinsulfathydrat; 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-β-hydroxyethylanilinsulfat; 4-Amino-N-ethyl-N-(2-methoxyethyl)-m-toluidin-di-p-toluolsulfonsäure und N-Ethyl-N-β-hydroxyethyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise beschrieben in J.Amer.Chem.Soc. 73 , 3100 (1951) und in G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seiten 545 ff.

Nach der Farbentwicklung wird das Material üblicherweise gebleicht und fixiert. Bleichung und Fixierung können getrennt voneinander oder auch zusammen durchgeführt werden. Als Bleichmittel können die üblichen Verbindungen verwendet werden, z.B. Fe^{3+}-Salze und Fe^{3+}-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

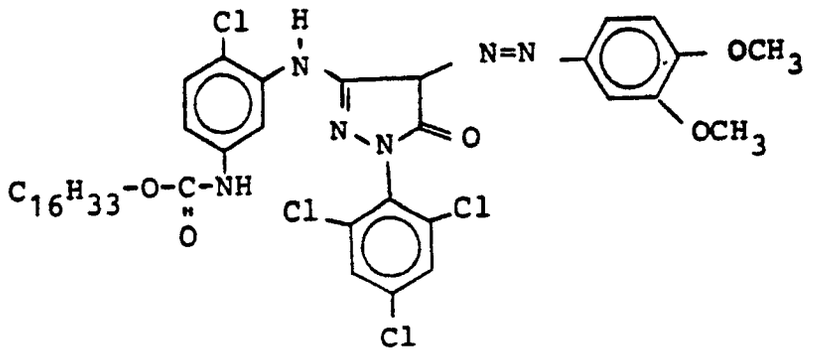
In den folgenden Beispielen werden zusätzlich zu den bereits angegebenen Polymeren und Kupplern folgende Verbindungen verwendet:

Masken:

Rotmaske CC1:

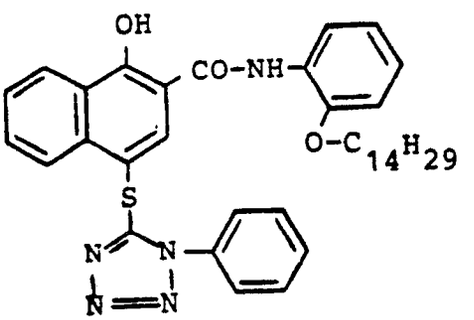


Gelbmaske CC2:

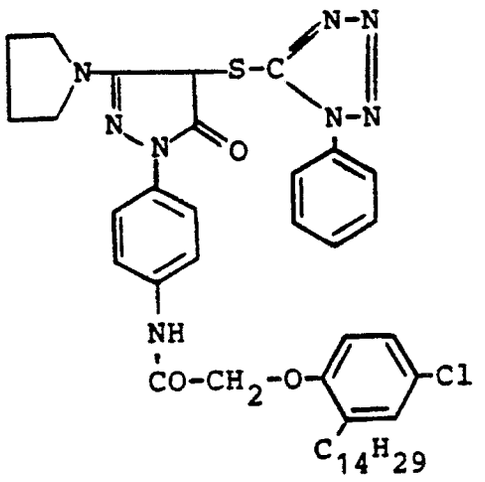


DIR-Kuppler

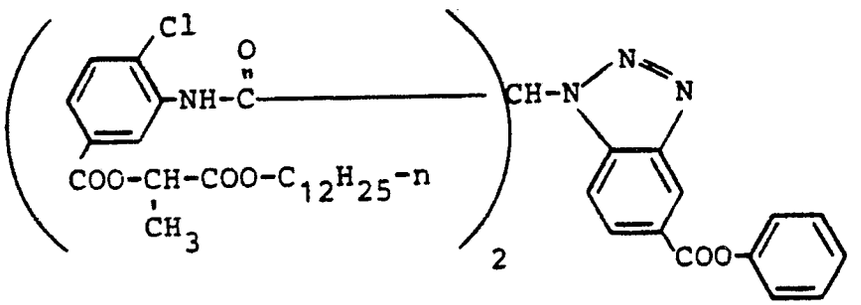
DIR1



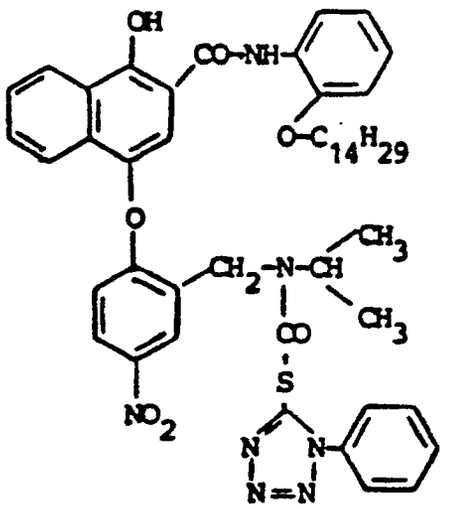
DIR2



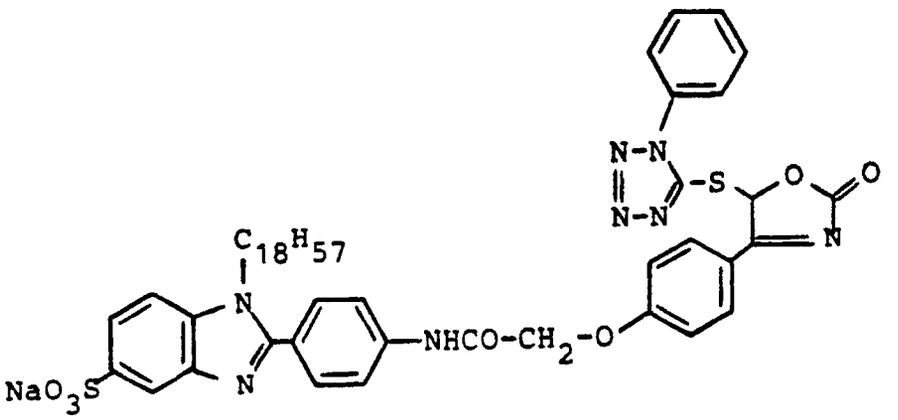
DIR3



DIR4

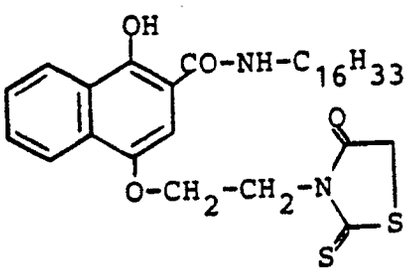


DIR5



DAR-Kuppler

DAR1



Beispiel 1

Es werden die Schicht-Aufbau-Varianten 1A, 1B, 1C und 1D hergestellt.

1A ist der Vergleichstyp ohne Polymerenzusatz,

1B ist ein Vergleichstyp, bei dem Polymere nicht nur den hoch-, sondern auch den niedrigempfindlichen Teilschichten zugesetzt sind.

1C enthält erfindungsgemäß in den hochempfindlichen Teilschichten:

RR = Schicht Nr. 4
GG = Schicht Nr. 7
BB = Schicht Nr. 11
das Polymere P8 im Gewichtsverhältnis von Polymeres: Gelatine = 1:1.
Der Farbkuppler liegt hier wie bei 1A und 1B in emulgierter Form vor.

1D enthält erfindungsgemäß in den hochempfindlichen Teilschichten folgende mit Farbkuppler beladene Polymere:

RR = Schicht 4: P1
GG = Schicht 7: P2
BB = Schicht 11: P3

Auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat wurden zur Herstellung dieser vier Schichtaufbauten jeweils folgende Schichten in der hier angegebenen Reihenfolge aufgetragen.

Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m^2. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen $AgNO_3$ angegeben.

Alle Silberhalogenidemulsionen dieses Materials waren mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro 100 g $AgNO_3$ stabilisiert.

1. Schicht: (Antihaloschicht) Schwarzes kolloidales Silbersol mit 1,5 g Gelatine und 0,33 g Ag

2. Schicht: (Zwischenschicht) 0,6 g Gelatine

3. Schicht: (niedrigempfindliche, rotsensibilisierte Schicht)
Die drei Schichtaufbau-Varianten 1A, 1C und 1D enthielten in dieser 3. Schicht jeweils 3,0 g einer Ag(Br,J)-Emulsion mit 4 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,45 µm, spektral sensibilisiert für den roten Spektralbereich, und 2,0 g Gelatine. Ferner enthielt diese 3. Schicht 0,6 g Blaugrünkuppler C1, emulgiert (1 Gewichtsteil Kuppler mit 0,5 Gewichtsteilen Ölbildner), außerdem 50 mg Rotmaske CC1 sowie 25 mg DIR1.
Bei der Schichtaufbau-Variante 1B enthielt die 3. Schicht die hier genannten Bestandteile zur Erzielung gleicher Gradation in einer um den Faktor 0,8 verminderten Menge, außerdem enthielt hier diese Schicht 1,6 g P8.

4. Schicht: (hochempfindliche, rotsensibilisierte Schicht)
Aufbau-Variante 1A:
2,8 g einer Ag(Br,J)-Emulsion mit 8,5 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,8 µm, Spektral rot sensibilisiert, 1,8 g Gelatine und 0,15 g des Blaugrün-Kupplers C2, emulgiert (1 Gewichtsteil des Farbkupplers mit 1 Gewichtsteil Dibutylphthalat).
Die Aufbau-Varianten 1B, 1C und 1D enthielten diese Bestandteile in der 4. Schicht zur Erzielung gleicher Gradation in einer um den Faktor 0,6 verminderten Menge, außerdem enthielt beim Aufbau 1B und 1C diese 4. Schicht 0,9 g P8. Die Aufbau-Variante 1D enthielt statt des Blaugrün-Kuppler-Emulgats 0,9 g des Polymeren P1, welches im Gewichtsverhältnis von 1 Teil Kuppler:8 Teilen Polymeres mit dem Blaugrün-Kuppler C2 beladen war.

5. Schicht: (Zwischenschicht) 0,7 g Gelatine und 0,2 g 2,5-Diisooctylhydrochinon

6. Schicht: (niedrigempfindliche, grünsensibilisierte Schicht)
Die drei Schichtaufbau-Varianten 1A, 1C und 1D enthielten in dieser 6. Schicht jeweils 2,5 g $AgNO_3$ einer Ag(Br,J)-Emulsion mit 4,5 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,4 µm, Spektral grün sensibilisiert, und 1,5 g Gelatine. Außerdem enthielt diese 6. Schicht 0,6 g des Purpurkupplers M1 als Emulgat (1 Gewichtsteil Farbkuppler emulgiert mit 1 Gewichtsteil Trikresylphosphat), 20 mg der Gelbmaske CC2 und 7,5 mg des DIR-Kupplers DIR2.
Bei der Aufbau-Variante 1B enthielt die 6. Schicht die hier genannten Bestandteile zur Erzielung gleicher Gradation in einer um den Faktor 0,85 verminderten Menge, außerdem enthielt hier diese Schicht 1,3 g P8.

7. Schicht: (hochempfindliche, grünsensibilisierte Schicht) Aufbau-Variante 1A;
2,5 g einer Ag(Br,J)-Eulsion mit 7,0 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,70 µm, Spektral grün sensibilisiert, 1,4 g Gelatine, 0,15 g des gleichen Purpur-Kupplers M1 wie in Schicht Nr. 6, emulgiert wie dort angegeben, sowie 0,02 g des gleichen Gelbmasken-Kupplers CC2.
Die Aufbau-Varianten 1B, 1C und 1D enthielten diese Bestandteile in der 7. Schicht zur Erzielung gleicher Gradation in einer um den Faktor 0,8 verminderten Menge, außerdem enthielt diese 7. Schicht beim Aufbau 1B und 1C 1,1 g P8.
Die Aufbau-Variante 1D enthielt statt des Purpur-Kuppler-Emulgats 1,1 g des Polymeren P2, welches im Gewichtsverhältnis von 1 Teil Kuppler:8 Teile Polymeres mit dem Purpur-Kuppler M1 beladen war.

8. Schicht: (Zwischenschicht) 0,5 g Gelatine und 0,15 g 2,5-Diisooctylhydrochinon

9. Schicht: (Gelbfilterschicht) gelbes kollidales Silbersol mit 0,2 g Ag und 0,9 g Gelatine

10. Schicht: (niedrigempfindliche, blauempfindliche Schicht)
Die drei Schichtaufbau-Varianten 1A, 1C und 1D enthielten in dieser 10. Schicht jeweils 0,75 g einer spektral blau-sensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion mit 4,9 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,45 µm, und 0,85 g Gelatine.
Außerdem enthielt hier diese 10. Schicht 0,7 g Gelbkuppler Y1, emulgiert im Gewichtsverhältnis 1:1 mit Trikresylphosphat, sowie 0,15 g des DIR-Kupplers DIR3.
Bei der Schichtaufbau-Variante 1B enthielt die 10. Schicht zur Erzielung gleicher Gradation diese Bestandteile in einer um den Faktor 0,75 verminderten Menge, zusätzlich aber noch 0,6 g P8.

11. Schicht: (hochempfindliche, blauempfindliche Schicht)
Aufbau-Variante 1A:
1,0 g einer Spektral blau sensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion mit 9,0 Mol-% AgJ, mittlerer Korndurchmesser = 0,9 µm, 0,85 g Gelatine und 0,3 g des gleichen Gelbkupplers Y1 wie in Schicht 10, emulgiert wie dort beschrieben.
Bei den Aufbau-Varianten 1B, 1C und 1D enthielt die 11. Schicht diese Bausteine zur Erzielung gleicher Gradation in einer um den Faktor 0,7 verminderten Menge, außerdem enthielt diese 11. Schicht beim Aufbau 1B und 1C 0,6 g P8.
Die Aufbau-Variante 1D enthielt anstelle des Gelbkuppler-Emulgats 0,65 g des Polymeren P3, welches im Gewichtsverhältnis von 1 Teil Kuppler:8 Teilen Polymeres mit dem Gelbkuppler Y1 beladen war.

12. Schicht: (Schutzschicht) 1,2 g Gelatine 0,5 g eines üblichen UV-Absorbers.

13. Schicht: (Härtungsschicht) 1,5 g Gelatine und 0,7 g eines üblichen Härtungsmittels.

Diese vier Schichtaufbauten 1A, 1B, 1C und 1D sollen nur demonstrieren, wie wirkungsvoll es für die Schärfe und Körnigkeit von Color-Negativ-Material ist, wenn man diese Polymeren (mit fotografisch aktiven Bausteinen wie z.B. Farbkupplern beladen oder auch nicht beladen) nur den hochempfindlichen Teilschichten einverleibt.

Die Materialien wurden hinter einem Verlaufskeil mit weißem Licht belichtet und dann nach einem Color-Negativ-Verarbeitungsverfahren, wie es in "The British Journal of Photography", (1974), Seiten 597 u. 598 beschrieben ist, verarbeitet. Die Messung der Farbkörnigkeit (σ_D) erfolgte dann bei verschiedenen Farbdichten nach dem von T.H. James, "The Theory of the Photographic Process", 4. Aufl., Macmillan Publ. Co Inc., New York/London (1977) S. 618 - 621 beschriebenen Verfahren.

Die Tabelle B1/I zeigt die bei den Farbdichten 0,5, 1,0 und 1,5 über Schleier gemessenen Farbkörnigkeiten der Schichtaufbau-Varianten.

Tabelle B1/I

Farbkörnigkeit ($\sigma_D \times 10^2$)

Farbe:	Farbdichte über Schleier	Aufbau 1A	Aufbau 1B	Aufbau 1C	Aufbau 1D
		←Vergleich→		←Erfindung→	
Blaugrün	0,5	1,0	1,0	1,1	1,0
	1,0	1,4	0,9	1,0	1,0
	1,5	1,3	0,8	0,9	0,8
Purpur	0,5	1,8	0,8	1,0	1,0
	1,0	1,4	0,9	1,0	0,9
	1,5	1,3	0,7	1,1	0,8
Gelb	0,5	4,2	1,8	3,0	3,2
	1,0	3,8	2,1	2,9	3,0
	1,5	3,5	2,2	2,8	2,8
Polymer Nr. in hochempfindlichen Teilschichten		/	P8	P8	P1,P2,P3
		/	P8	P8	P1,P2,P3
in niedrigempfindlichen Teilschichten		/	P8	/	/

Bestimmung der Schärfe

Diese erfolgt mit Hilfe der Modulations-Transfer-Funktion (MTF) nach dem Verfahren, welches beschrieben ist bei T.H. James, "The Theory of the Photographic Process", 4. Aufl., Macmillan Publ. Co Inc., New York/London (1977) S. 605.

Es werden hier diejenigen Ortsfrequenzen (in Linien pro mm) angegeben, bei denen die MTF einen Wert von 75 %, 50 % und 25 % hat. Aus den höheren Ortsfrequenzen, bei denen die MTF diese Prozentwerte erreicht, erkennt man die höhere Bildschärfe der erfindungsgemäßen Aufbauten.

Die Tabelle B1/II zeigt die Schärfe-Daten für die Schichtaufbau-Varianten von Beispiel 1.

Tabelle B1/II Linien/mm, bei denen MTF = 75 %, 50 % oder 25 % wird

Farbe:	% MTF	Aufbau 1A	Aufbau 1B	Aufbau 1C	Aufbau 1D
		←Vergleich→		←Erfindung→	
Blaugrün	75 %	18	9	21	22
	40 %	28	12	31	33
	25 %	40	22	47	50
Purpur	75 %	33	14	34	33
	50 %	52	24	54	58
	25 %	75	57	84	84
Gelb	75 %	40	18	42	42
	50 %	58	32	64	66
	25 %	85	62	88	90

Bei Vergleich der Tabellenwerte von Tabelle B1/I und BI/II wird ersichtlich, daß man bei Einsatz von Polymerenverbindungen in der erfindungsgemäßen Weise eine Verringerung der Farbkörnigkeit bei gleichzeitiger Erhöhung der Schärfe erhält. Wird allen Schichten die polymere Verbindung zugesetzt (nicht erfindungsgemäß) verringert sich die Farbkörnigkeit zwar, aber die Schärfe sinkt auf einen praktisch nicht mehr verwendbaren Wert (IB).

Beispiel 2

Es werden die hier beschriebenen acht Schichtaufbau-Varianten 2A bis 2H hergestellt.

Davon sind die Schichtaufbau-Varianten 2A bis 2D Vergleichsaufbauten ohne den erfindungsgemäßen Zusatz von Polymeren. Die hochempfindlichen Teilschichten dieser Vergleichsaufbauten enthalten bei

2A: weder DIR- noch DAR-Kuppler,
2B: DIR-Kuppler,
2C: DAR-Kuppler,
2D: DAR- und DIR-Kuppler.

Die vier Schichtaufbau-Varianten 2E bis 2H entsprechen diesen vier Varianten 2A bis 2D, sie enthalten jedoch erfindungsgemäß in den hochempfindlichen Teilschichten Zusatz der obengenannten Polymeren, und zwar Abmischungen von unbeladenen mit solchen, welche mit Farbkuppler beladen waren.

Die mittel- und niedrigempfindlichen Teilschichten sowie die Trenn- und Filter-Schichten sind bei allen acht Varianten gleich. Unterschiede gibt es erst ab der 13. Schicht.

Auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat wurden zur Herstellung dieser acht Schichtaufbauten jeweils folgende Schichten in der hier angegebenen Reihenfolge aufgetragen.

Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m^2. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen $AgNO_3$ angegeben.

Alle Silberhalogenidemulsionen dieses Materials waren mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro 100 g $AgNO_3$ stabilisiert.

1. Schicht: (Antihaloschicht) Schwarzes kolloidales Silbersol mit 1,5 g Gelatine und 0,33 g Ag
2. Schicht: (Mikrat-Zwischenschicht) 0,6 g Gelatine und 0,2 g einer Ag(Br,J)krat-Emulsion mit 1,5 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,05 µm.
3. Schicht: (niedrigempfindliche, rotsensibilisierte Schicht) Zusammensetzung wie die dritte Schicht von Beispiel 1, Schichtaufbau-Varianten 1A, 1C und 1D.
4. Schicht: Zwischenschicht, enthaltend 0,6 g Gelatine und 0,2 g des gleichen Blaugrünkupplers C1 wie in der 3. Schicht.
5. Schicht: (mittelempfindliche, rotsensibilisierte Schicht)
2,0 g rotsensibilisierte Ag(Br,J)-Emulsion, 6 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,7 µm, 1,2 g Gelatine, 0,3 g des Blaugrünkupplers C1, 40 mg der Rotmaske CC1 und 20 mg des gleichen DIR-Kupplers DIR1.
6. Schicht: Zwischenschicht 0,6 g Gelatine und
0,2 g Diisooctylhydrochinon.
7. Schicht: (niedrigempfindliche, grünsensibilisierte Schicht)
Zusammensetzung wie die 6. Schicht die Beispiel 1, Schichtvarianten 1A, 1C und 1D.
8. Schicht: Zwischenschicht, enthaltend 0,6 g Gelatine, 0,2 g des Purpurkupplers M1 und 0,05 g der Gelbmaske CC2.
9. Schicht: (mittelempfindliche, grünsensibilisierte Schicht)
1,2 g einer spektral grünsensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion mit 4,0 Mol-% Jodid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm, 0,75 g Gelatine, 0,18 g des gleichen Purpur-Kupplers, 0,04 g der gleichen Gelbmaske und 0,02 g des gleichen DIR-Kupplers wie in der 7. Schicht.
10. Schicht: (Gelbfilterschicht)
Gelbes kolloidales Silbersol mit 0,1 g Ag, 0,5 g Gelatine und 0,1 g 2,5-Diisooctyl-Hydrochinon.
Das gelbe Silbersol war mit einem Phenylmercaptotetrazol stabilisiert.
11. Schicht: niedrigempfindliche, blauempfindliche Schicht
0,8 g blausensibilisierte Ag(Br,J)-Emulsion (5 Mol-% Iodid), mittlerer Korndurchmesser = 0,5 µm, 0,9 g Gelatine und 0,7 g Gelbkuppler Y1 emulgiert im Gewichtsverhältnis 1:1 mit Trikresylphosphat, sowie 150 mg des DIR-Kupplers DIR3.
12. Schicht: Zwischenschicht
Gleiche Zusammensetzung wie die 4. Schicht.

13. Schicht: hochempfindliche rotsensibilisierte Schicht
Variante 2A:
Rotsensibilisierte Ag(Br,J)-Emulsion, 8 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 1,0 µm mit 2,8 g $AgNO_3$, 1,6 g Gelatine und 0,15 g des Bg-Kupplers C10.
Variante 2B:
Gleiche Emulsion wie bei 2A, aber Silberauftrag 3,2 g, 2,0 g Gelatine und 0,15 g des Bg-Kupplers C2, zusätzlich 0,06 g des DIR-Kupplers DIR4.
Variante 2C:
Gleiche Zusammensetzung wie Variante 2A, zusätzlich 0,01 g des DAR-Kupplers DAR1.
Variante 2D:
Gleiche Zusammensetzung wie die DIR-Kupplerhaltige Variante 2B, aber zusätzlich noch 0,01 g des gleichen DAR-Kupplers DAR1.
Bei den Varianten 2E - 2H enthielt die hochempfindliche Bg-Schicht (= 13. Schicht) die gleichen Bestandteile wie die Varianten 2A - 2D, jedoch zur Erzielung gleicher Gradation in einer um den Faktor 0,65 verminderten Menge. Außerdem war hier das Blaugrünkuppler-Emulgat ersetzt durch 0,2 g des mit Blaugrünkuppler im Gewichtsverhältnis 1:1 beladenen Polymeren P4, abgemischt mit 1,5 g des unbeladenen Polymeren P7.

14. Schicht: Zwischenschicht Gleiche Zusammensetzung wie die 4. Schicht.

15. Schicht: hochempfindliche grünsensibilisierte Schicht
Variante 2A:
3,0 g grünsensibilisierte Ag(Br,J)-Emulsion, 7,5 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 1,1 µm, 1,8 g Gelatine und 0,16 g des Purpur-Kupplers M2 emulgiert im Gewichtsverhältnis 1:1 mit Trikresylphosphat.
Variante 2B:
Gleiche Emulsion wie bei 2A, aber Silberauftrag 3,4 g, 2,2 g Gelatine und 0,16 g des gleichen Purpur-Kupplers wie bei 2A, emulgiert wie dort und zusätzlich 0,05 g des DIR-Kuppers DIR5.
Variante 2C:
Gleiche Zusammensetzung wie Variante 2A, zusätzlich 0,01 g des DAR-Kupplers DAR1.
Variante 2D:
Gleiche Zusammensetzung wie Variante 2B, aber zusätzlich noch 0,01 g des DAR-Kupplers DAR1.
Bei den Varianten 2E - 2H enthielt die hochempfindliche Purpurschicht (= 15. Schicht) die gleichen Bestandteile wie die Varianten 2A - 2D, jedoch zur Erzielung gleicher Gradation in einer um den Faktor 0,85 verminderten Menge. Außerdem war hier das Purpurkuppler-Emulgat ersetzt durch 0,2 g des mit dem Purpurkuppler M2 im Gewichtsverhältnis 1:1 beladenen Polymeren P5, abgemischt mit 1,6 g P7.

16. Schicht: (Gelbfilterschicht)
Gleiche Zusammensetzung wie die 10. Schicht.

17. Schicht: hochempfindliche, blausensibiliserte Schicht
Variante 2A:
0,8 g einer Spektral blau sensibilisierten Ag(Br,J)-Emulsion mit 10,5 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 1,2 µm, 0,9 g Gelatine und 0,25 g des Gelbkupplers Y1 wie in der 11. Schicht, emulgiert wie dort.
Variante 2B:
1,2 g der gleichen Emulsion wie bei 2A, 1,0 g Gelatine, 0,25 g des Gelbkupplers Y1, emulgiert wie bei 2A, zusätzlich 0,1 g des DIR-Kupplers DIR3.
Variante 2C:
Gleiche Zusammensetzung wie Variante 2A, zusätzlich 0,01 g des DAR-Kupplers DAR1.
Variante 2D:
Gleiche Zusammensetzung wie Variante 2B, aber zusätzlich noch 0,01 g des DAR-Kupplers DAR1.
Bei den Varianten 2E - 2H enthielt die hochempfindliche Gelbschicht (= 17. Schicht) die gleichen Bestandteile wie die Varianten 2A - 2D, jedoch zur Erzielung gleicher Gradation in einer um den Faktor 0,75 verminderten Menge. Außerdem war hier das Gelbkuppler-Emulgat ersetzt durch 0,4 g des mit dem Gelbkuppler Y1 im Gewichtsverhältnis 1:1 beladenen Polymeren P6, abgemischt mit 0,8 g P7.

18. Schicht: (Härtungsschicht)
1,5 g Gelatine, 0,9 g eines üblichen Härtungsmittels, 0,5 g eines üblichen UV-Absorbers.

Farbkörnigkeit und Schärfe wurden wie in Beispiel 1 bestimmt und sind in folgenden Tabellen angegeben.

Bei der Angabe der Empfindlichkeit entspricht eine Steigerung des Wertes um 3 Einheiten einer Verdoppelung der Empfindlichkeit.

Tabelle B2/I Farbkörnigkeit ($\sigma_D \times 10^2$)

Farbe:	Farbdichte über Schleier	Aufbau 2A	Aufbau 2B	Aufbau 2C	Aufbau 2D	Aufbau 2E	Aufbau 2F	Aufbau 2G	Aufbau 2H
		←——Vergleich——→				←——Erfindung——→			
Blaugrün	0,5	2,4	2,0	3,0	2,6	1,3	1,0	1,4	1,2
	1,0	1,6	1,7	1,8	1,7	1,2	1,2	1,3	1,3
	1,4	1,4	1,5	1,6	1,5	1,1	1,2	1,2	1,1
Purpur	0,5	2,2	2,0	2,9	2,5	1,1	1,0	1,2	1,1
	1,0	1,7	1,9	2,3	2,0	1,2	1,2	1,2	1,0
	1,5	1,5	1,7	1,9	1,9	1,2	0,9	1,1	1,0
Gelb	0,5	5,0	4,9	6,5	5,2	2,1	2,0	2,2	2,2
	1,0	4,5	4,4	5,0	4,6	3,3	3,0	3,4	3,3
	1,5	4,0	4,0	4,0	4,1	3,5	3,4	3,4	3,4
	Fotografische Empfindlichkeiten								
Gelb		28,2	28,1	30,4	30,3	28,3	28,0	31,5	31,4
Purpur (DIN):		28,0	27,6	31,1	31,0	28,4	27,5	31,0	30,7
Blaugrün		27,6	27,4	30,2	29,8	27,8	27,5	30,0	29,8
Polymerisat in hochempfindlichen Schichten		-	-	-	-	x	x	x	x

Tabelle B2/II Linien/mm, bei denen MTF = 75 %, 50 % oder 25 % wird

Farbe:	% MTF	Aufbau 2A	Aufbau 2B	Aufbau 2C	Aufbau 2D	Aufbau 2E	Aufbau 2F	Aufbau 2G	Aufbau 2H
Blaugrün	75 %	15	18	12	17	16	20	19	20
	50 %	24	26	22	21	30	32	28	30
	25 %	32	33	29	30	42	45	40	41
Purpur	75 %	28	30	25	29	29	32	28	31
	50 %	44	48	40	44	52	55	53	56
	25 %	60	65	55	58	78	84	80	82
Gelb	75 %	34	33	32	33	35	37	36	36
	50 %	49	52	47	48	60	64	62	63
	25 %	68	70	69	69	84	90	88	86

Aus den Werten ist zu ersehen, daß man durch Zusatz von DIR-Kupplern im erfindungsgemäßen Aufbau (2F) die Farbkörnigkeit weiter erniedrigen und die Schärfe erhöhen kann. Durch kombinierten Einsatz von DIR und DAR-Kupplern im erfindungsgemäßen Aufbau (2H) erhält man bei niedriger Farbkörnigkeit und hoher Schärfe zusätzlich eine Erhöhung der Empfindlichkeit.

Ansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die in eine relativ unempfindliche Teilschicht L und wenigstens eine empfindlichere Teilschicht H aufgespalten ist, wobei den Teilschichten H und L jeweils wenigstens ein Farbkuppler zugeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß in wenigstens einer Teilschicht H wenigstens ein synthetisches Polymer P und Gelatine enthalten sind, wobei in dieser Teilschicht das Gewichtsverhältnis aller Polymeren P und Gelatine zwischen 40:60 und 80:20 liegt und in der Teilschicht L das Verhältnis von Polymer zu Gelatine kleiner als 25:75 ist.

2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein niedermolekularer Farbkuppler in der Schicht H enthalten ist.

3. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen wenigstens einer Teilschicht H und wenigstens einer Teilschicht 1 wenigstens eine für einen anderen Spektralbereich sensibilisierte Emulsionsschicht liegt.

4. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein hochmolekulares Polymerisations-, Polykondensation-oder Polyadditionsprodukt ist.

5. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer völlig oder überwiegend ein nicht-ionisches oder anionisches Polyurethan ist.

6. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer wenigstens zu einem Teil mit einem Farbkuppler beladen ist.

7. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur der Polymeren unterhalb von 25 °C liegt.

8. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere P in Dispersionsform vorliegt mit einer mittleren Teilchengröße von 20 bis 2000 nm.

9. Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder durch bildmäßige Belichtung des Materials gemäß Anspruch 1 und Entwicklung in einem wenigstens ein p-Phenylendiamin enthaltenden Entwicklerbad.

Claims

1. A colour photographic recording material comprising at least one silver halide emulsion layer which is divided into a relatively non-sensitive partial layer L and at at least one more sensitive partial layer H, at least one colour coupler being associated with the partial layers H and L, characterized in that at least one partial layer H contains at least one synthetic polymer P and gelatin, the ratio by weight of all the polymers P and gelatin in this layer being from 40:60 to 80:20 and the ratio of polymer to gelatin in the partial layer L being less 25:75.

2. A colour photographic recording material as claimed in claim 1, characterized in that the layer H contains at least one low molecular weight colour coupler.

3. A colour photographic recording material as claimed in claim 1, characterized in that at least one emulsion layer sensitized to another spectral region is present between at least one partial layer H and at least one partial layer L.

4. A colour photographic recording material as claimed in claim 1, characterized in that the polymer is a high molecular weight polymerization, polycondensation or polyaddition product.

5. A colour photographic recording material as claimed in claim 1, characterized in that the polymer is completely or predominantly a nonionic or anionic polyurethane.

6. A colour photographic recording material as claimed in claim 1, characterized in that the polymer is at least partly charged with a colour coupler.

7. A colour photographic recording material as claimed in claim 1, characterized in that the glass transition temperature of the polymer is below 25 °C.

8. A colour photographic recording material as claimed in claim 1, characterized in that the polymer P is present in dispersion form with an average particle size of 20 to 2,000 nm.

9. A process for producing colour photographic images by imagewise exposure of the material claimed in claim 1 and development in a developer bath containing at least one p-phenylene diamine.

Revendications

1. Matériau d'enregistrement photographique en couleurs à au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent qui est subdivisée en une couche partielle relativement insensible L et au moins une couche partielle plus sensible H, avec au moins un coupleur de couleur associé à chacune des couches partielles H et L, caractérisé en ce qu'au moins une couche partielle H contient au moins un polymère synthétique P et de la gélatine, les proportions relatives en poids entre tous les polymères P et la gélatine dans cette couche partielle se situant entre 40:60 et 80:20, et les proportions relatives entre le polymère et la gélatine dans la couche partielle L étant inférieures à 25:75.

2. Matériau d'enregistrement photographique en couleurs selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche H contient au moins un coupleur de couleur à bas poids moléculaire.

3. Matériau d'enregistrement photographique en couleurs selon la revendication 1, caractérisé en ce que, entre au moins une couche partielle H et au moins une couche partielle L, il y a au moins un couche d'émulsion sensibilisée pour un autre domaine spectral.

4. Matériau d'enregistrement photographique en couleurs selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère est un produit de polymérisation, de polycondensation ou de polyaddition à haut poids moléculaire.

5. Matériau d'enregistrement photographique en couleurs selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère consiste en totalité ou en proportions prépondérantes en un polyuréthanne non ionique ou anionique.

6. Matériau d'enregistrement photographique en couleurs selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère est chargé, en partie au moins, par un coupleur de couleur.

7. Matériau d'enregistrement photographique en couleurs selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de transition du second ordre des polymères est inférieure à 25 °C.

8. Matériau d'enregistrement photographique en couleurs selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère P est à l'état de dispersion à une dimension de particule moyenne de 20 à 2000 nm.

9. Procédé pour former des images photographiques en couleurs par exposition à la lumière avec formation d'une image du matériau selon la revendication 1 et développement dans un bain de révélateur contenant au moins une p-phénylène-diamine.