



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

643 666

⑳ Gesuchsnummer: 1800/80

㉔ Anmeldungsdatum: 07.03.1980

㉓ Priorität(en): 31.05.1979 DD 213280

㉒ Patent erteilt: 15.06.1984

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 15.06.1984

㉑ Inhaber:
VEB Filmfabrik Wolfen, Wolfen 1 (DD)

㉒ Erfinder:
Martin Scharf, Köthen (DD)
Ulrich Meisel, Dessau (DD)

㉑ Vertreter:
A. Rossel, Dipl.-Ing. ETH, Zürich

㉑ Fotografische Materialien mit Lichthofschutz auf Basis von Halogensilberemulsionen.

㉑ Die Erfindung bezieht sich auf fotografische Materialien auf Basis von Halogensilberemulsionen mit Lichthofschutzschichten zur Verbesserung der Schärfe.

Mit den fotografischen Materialien erzielt man eine verbesserte Detailwiedergabe, insbesondere hohe Konturenschärfe und hohe Empfindlichkeit. Es wird, durch geeignete Anfärbung, insbesondere durch geeignete Lokalisierung der Filterfarbstoffe im Schichtverband möglichst viel Streulicht absorbiert, ohne Empfindlichkeit und Gradation zu verschlechtern.

Dazu wird die der aufzuzeichnenden Strahlung zugewandte Oberfläche des fotografischen Materials mit einer zusätzlichen Lichthofschutzschicht überzogen, die hauptsächlich in dem Spektralbereich absorbiert, in dem die unmittelbar darunter befindliche Emulsionsschicht bzw. bei Mehrschichtenmaterialien die beiden unmittelbar darunter befindlichen Emulsionsschichten ihre maximale Empfindlichkeit besitzen. Die Erfindung ist in allen Halogensilbermaterialien anwendbar. Es können alle üblichen diffusionsfesten oder durch übliche Beizmittel diffusionsfest verankerten Filterfarbstoffe verwendet werden, die in den genannten Spektralbereichen absorbieren.

PATENTANSPRÜCHE

1. Fotografische Materialien mit Lichthofschutz auf Basis von Halogensilberemulsionen, gekennzeichnet dadurch, dass die der aufzuzeichnenden Strahlung zugewandte Oberfläche der fotografischen Materialien mit einer Lichthofschutz-Überzugsschicht versehen ist, die hauptsächlich in dem Spektralbereich absorbiert, in dem die unmittelbar darunter befindliche Emulsionsschicht ihre maximale Empfindlichkeit besitzt und die eine optische Dichte im Spektralbereich des Empfindlichkeitsmaximums von mindestens 0,10 aufweist.

2. Fotografische Materialien nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass sie in den Emulsionsschichten diffusionsfähige Filterfarbstoffe und in der Lichthofschutz-Überzugsschicht ein geeignetes Beizmittel in solcher Menge enthalten, dass sich durch Fixierung aus den Emulsionsschichten eine Farbstoffverteilung mit optimalem Lichthofschutz einstellt, wobei die optische Dichte im Spektralbereich des Empfindlichkeitsmaximums der unmittelbar darunter befindlichen Emulsionsschicht mindestens 0,10 beträgt.

3. Fotografische Materialien nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, dass ein Color-Positiv-Mehrschichtenmaterial mit vertauschter Schichtfolge verwendet wird, welches in den Emulsionsschichten mindestens einen diffusionsfähigen purpurnen und einen diffusionsfähigen blaugrünen Filterfarbstoff und in der Lichthofschutz-Überzugsschicht ein geeignetes Beizmittel in solcher Menge enthält, dass 20 bis 50% der Gesamtfarbstoffmenge, mindestens aber die zur Erreichung der optischen Dichten 0,10 bei 550 nm und 0,08 bei 700 nm notwendigen Mengen, in der Lichthofschutz-Überzugsschicht fixiert werden, während die restliche Farbstoffmenge frei im Schichtverband beweglich bleibt.

Die Erfindung betrifft fotografische Materialien auf Basis von Halogensilberemulsionen mit Lichthofschutzschichten zur Verbesserung der Schärfe.

Es ist bekannt, fotografischen Materialien lichtabsorbierende Substanzen (Farbstoffe, UV-Absorber) zuzusetzen, um unerwünschtes Licht bestimmter Spektralbereiche zu absorbieren und damit eine Verbesserung der Schärfe und/oder der Farbwiedergabe zu erreichen. Derartige Substanzen werden im folgenden unter dem Begriff Filterfarbstoffe zusammengefasst und können sowohl unmittelbar in der Emulsion als auch in speziellen Filterschichten des fotografischen Materials zur Anwendung kommen. Bezüglich ihrer Lokalisierung lassen sich folgende Gruppen unterscheiden:

a) Reflexionslichthofschutzschichten

Sie befinden sich stets auf der der Strahlungsquelle abgewandten Seite der Emulsionsschicht(en), entweder zwischen Emulsion und Schichtträger oder auf der Rückseite des Schichtträgers. Ihre Aufgabe ist es, Strahlung, die durch die Emulsionsschicht(en) nach unten gedrungen ist und an den optischen Grenzflächen Gelatine-Unterlage bzw. Unterlage-Luft reflektiert wurde, möglichst vollständig zu absorbieren, um Unschärfe durch den sogenannten «Reflexionslichthof» zu vermeiden. Beispiele finden sich in der DE-OS 2 711 220. Dementsprechend ist die ideale Farbe dieser Schichten schwarz, d.h., sie sollten möglichst über den gesamten sichtbaren Spektralbereich eine intensive, gleichmässige Absorption zeigen. Es sind verschiedene Realisierungsmöglichkeiten bekannt, jedoch enthält ein fotografisches Material stets nur eine Reflexionslichthofschutzschicht.

b) Anfärben der Emulsionsschichten

Hierbei werden Filterfarbstoffe unmittelbar der Emulsion zugesetzt, um von den Halogensilberkristallen gestreutes Licht zu absorbieren und damit den sogenannten «Diffu-

sionslichthof» zu verhindern, der ebenfalls wesentliche Schärfeverluste bringt. Die Anfärbung entspricht der Empfindlichkeit der jeweiligen Schicht und führt zu erheblichen Empfindlichkeits- und Gradationsverlusten. Ein Material kann mehrere Farbstoffe enthalten.

c) Filterzwischen-schichten in Mehrschichtenmaterialien

Diese Schichten dienen sowohl der Verbesserung der Farbwiedergabe als auch der Verbesserung der Schärfe. Von der Strahlungsquelle aus gesehen, liegen sie stets unter der Schicht, deren Schärfe sie verbessern sollen, und wirken damit als Reflexionslichthofschutz im Sinne von (a) sowie auch als Schutz gegen von Halogensilberkristallen der darunter liegenden Emulsionsschicht zurückgestreutes Licht, wodurch sie zur Verminderung des Diffusionslichthofes beitragen. Gleichzeitig verbessern sie die Farbwiedergabe der darunter befindlichen Emulsionsschicht, indem sie unerwünschte Belichtung in Spektralbereichen ausserhalb des für die Informationsaufzeichnung vorgesehenen Empfindlichkeitsbereiches verhindern. Dementsprechend sollte die Filterzwischen-schicht möglichst viel Licht in diesem Gebiet störender Nebenempfindlichkeit, aber kein Licht in dem Spektralbereich absorbieren, in dem die Maximalempfindlichkeit der – von der Strahlungsquelle aus gesehen – unter der Filterschicht befindlichen Emulsionsschicht liegt.

Wichtiges Beispiel sind Gelbfilterschichten von Colormaterialien, die die unerwünschte Blauempfindlichkeit der für grünes bzw. rotes Licht sensibilisierten Emulsionsschichten korrigieren. Ein weiteres Beispiel sind rote Zwischenschichten zwischen der grün- und rotempfindlichen Schicht von Colormaterialien, wie sie z.B. in der DE-OS 2 453 217 angeführt werden. Hier wird ausdrücklich auf die Notwendigkeit einer maximalen Durchlässigkeit für rotes Licht hingewiesen, für das die unter der Filterschicht liegende Schicht sensibilisiert ist. Ähnliche Beispiele enthält die DE-OS 2 711 220. Ein Material kann mehrere Zwischenschichten enthalten.

d) Überzüge zum Schutz gegen Dunkelkammerlicht

Zur Verbesserung der Arbeitsbedingungen bei der Herstellung, Konfektionierung, Kopierprozessen und der Entwicklung fotografischer Materialien ist man bestrebt, fotografische Dunkelräume mit Licht bestimmter Spektralbereiche möglichst hell zu beleuchten. Das hat zur Voraussetzung, dass das Filmmaterial in diesem Spektralbereich keine Empfindlichkeit besitzt. Häufig zeigen fotografische Materialien jedoch eine gewisse Nebenempfindlichkeit im Bereich der Dunkelraumbeleuchtung. In diesen Fällen kann man den Film mit einer Schutzschicht überziehen und/oder die Emulsion anfärben, wie z.B. in der DE-OS 2 119 718 vorgeschlagen. Dabei ist wesentlich, möglichst alles Licht der Dunkelraumbeleuchtung zu absorbieren, ohne gleichzeitig die Absorption im Spektralbereich der Maximalempfindlichkeit des Materials zu erhöhen.

e) Überzüge zum Schutz vor UV-Licht

Azomethinfarbstoffe werden durch energiereiche Strahlen, besonders durch UV-Strahlung, allmählich zerstört. Zur Verhinderung dieses unerwünschten Effektes kann man einen Überzug verwenden, der UV-Absorber enthält, wie z.B. in der DE-AS 1 153 249 vorgeschlagen. Auch in diesem Fall liegt die Absorption der Filterschicht nicht in dem Spektralbereich, in dem die darunter befindliche Emulsionsschicht Licht aufzeichnen soll und in dem sie ihre höchste Empfindlichkeit besitzt.

Die Kombination mehrerer Anfärbungsarten nach (a) bis (e) in einem Material ist möglich.

Die genannten Methoden ermöglichen eine deutliche Verbesserung der Farbwiedergabe und Schärfe, sie weisen jedoch noch wesentliche Mängel auf. Vor allem werden Lichtstreuung und -reflexion auch bei kombinierter Anwendung von Reflexionslichthofschutzschicht mit Schichtanfärbung und/

oder gefärbten Zwischenschichten nicht völlig verhindert, so dass insbesondere Bildstellen mit starken Helligkeitsunterschieden unscharfe Konturen zeigen. Durch immer intensivere Anfärbung der Emulsionsschichten kann diese unerwünschte Erscheinung zwar eingeschränkt werden, aber zugleich wird die Empfindlichkeit des fotografischen Materials stark verschlechtert. Da das Licht aufgrund der streuenden Wirkung der Silberhalogenidkristalle in der Schicht einen wesentlich verlängerten Weg zurücklegt, ist die auf die Empfindlichkeit wirkende optische Dichte des Filterfarbstoffs etwa doppelt so hoch wie die in Durchsicht gemessene Dichte, d.h. eine Anfärbung von $D = 0,30$ führt zu einem Empfindlichkeitsverlust um etwa 2 Blenden. Da die optische Dichte ausserdem von der Eindringtiefe des Lichtes und damit von der eingestrahelten Lichtmenge abhängt, führt die Emulsionsanfärbung auch zu einer Gradationsverflachung und zu nichtlinearem Verlauf der charakteristischen Kurve. Aus diesen Punkten wird deutlich, dass bei vorgegebenen sensitometrischen Parametern gestreutes und reflektiertes Licht nur in begrenztem Masse durch Schichtanfärbung beseitigt werden kann.

Ziel der Erfindung ist es, fotografische Materialien mit verbesserter Detailwiedergabe, insbesondere verbesserter Konturenschärfe, und hoher Empfindlichkeit zu schaffen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch geeignete Anfärbung, insbesondere durch geeignete Lokalisierung der Filterfarbstoffe im Schichtverband, möglichst viel Streulicht zu absorbieren, ohne Empfindlichkeit und Gradation zu verschlechtern.

Überraschenderweise wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass die der aufzuzeichnenden Strahlung zugewandte Oberfläche des fotografischen Materials mit einer zusätzlichen Lichthofschuttschicht überzogen ist, die hauptsächlich in dem Spektralbereich absorbiert, in dem die unmittelbar darunter befindliche Emulsionsschicht ihre maximale Empfindlichkeit besitzt und eine Dichte im Absorptionsmaximum von mindestens 0,10 aufweist. Im Falle von Mehrschichtenmaterialien werden die erfindungsgemässen Lichthofschutz-Überzugsschichten so angefärbt, dass sie im Bereich der maximalen Empfindlichkeit der beiden – von der Strahlungsquelle aus betrachtet – obersten Emulsionsschichten ihre höchste Absorption besitzen.

Bei Colormaterialien beträgt die optische Dichte der erfindungsgemässen Lichthofschutz-Überzugsschicht – gemessen im Sensibilisierungsmaximum der grünempfindlichen Schicht – mindestens 0,10 und die optische Dichte – gemessen im Empfindlichkeitsmaximum der zweiten Schicht – 30–100% der optischen Dichte im grünen Spektralbereich, mindestens aber 0,05.

Zur Anfärbung der Schicht können alle gebräuchlichen diffusionsfesten oder durch geeignete Beizmittel diffusionsfest eingelagerten Filterfarbstoffe bzw. -farbstoffgemische dienen, die in den genannten Spektralbereichen absorbieren. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Emulsionsschicht bzw. -schichten leicht diffundierende, wasserlösliche Filterfarbstoffe zum Zwecke des Diffusionslichthofschutzes und der erfindungsgemässen Lichthofschutz-Überzugsschicht wird ein Beizmittel in solcher Dosierung zugesetzt, dass sich durch Fixierung aus den Emulsionsschicht(en) eindiffundierender Filterfarbstoffe eine Farbstoffverteilung mit optimalem Lichthofschutz einstellt. Das optimale Verhältnis zwischen Farbstoff(en) in der Emulsion und in der erfindungsgemässen Lichthofschutz-Überzugsschicht und die daraus resultierende Beizmittelkonzentration kann in Vorversuchen empirisch ermittelt oder mit Hilfe mathematischer Schichtmodelle aus Simulationsrechnungen gewonnen werden. Die Farbstoffmenge zur Anfärbung der erfindungsgemässen Lichthofschuttschicht wird also den Emulsions-

schichten entnommen, wobei ohne Erhöhung der Farbstoffmenge allein durch die veränderte Farbstoffverteilung oder -lokalisierung im Schichtverband eine erhebliche Schärfeverbesserung eintritt. Der Zusatz von Beizmitteln zum Überzug ist oftmals von weiteren Vorteilen begleitet, z.B. Verbesserung der Leitfähigkeit oder der physiko-mechanischen Eigenschaften.

Die erfindungsgemässen Lichthofschutz-Überzugsschichten können ausserdem die für Überzüge üblichen Begiegszusätze enthalten. So können z.B. Netzmittel, Härtungsmittel, Plastifikatoren, Antistatika, Antioxidantien, UV-Absorber, Klarhalter und Stabilisatoren enthalten sein. Auch der Zusatz von Mitteln zur Aufräuhung der Oberfläche ist möglich, wobei sich die Anfärbung des Überzuges in erfindungsgemässer Weise besonders vorteilhaft auswirkt. Vorteil der Erfindung ist die Verbesserung der Detailwiedergabeeigenschaften, insbesondere der Konturenschärfe, fotografischer Materialien. Bei Mehrschichtenmaterialien wird hauptsächlich die Schärfe der unmittelbar unter dem Überzug befindlichen Emulsionsschicht verbessert; eine Verbesserung tritt auch in der nächst tieferen Emulsionsschicht ein, während weiter entfernte Emulsionsschichten keine praktisch relevanten Unterschiede erkennen lassen. Die erfindungsgemässen Materialien sind daher in der Schärfe der oberen Emulsionsschichten den Materialien gemäss Stand der Technik, wie z.B. in DE-OS 2 453 217 und DE-OS 2 711 220 dargestellt, deutlich überlegen. Von besonderem Vorteil ist die Erfindung bei Colormaterialien, deren schärfestimmende grünempfindliche Schicht die – von der Strahlungsquelle aus gesehen – erste Emulsionsschicht ist, wie z.B. Color-Positiv-Materialien mit vertauschter Schichtfolge. Ein wichtiger Vorteil der Erfindung besteht darin, dass im Gegensatz zur Emulsionsanfärbung keine Verflachung der Gradation und keine Veränderung der Form der charakteristischen Kurve des fotografischen Materials eintritt. Ein wesentlicher Vorteil der in der Beschreibung dargestellten bevorzugten Ausführungsform, die bei unveränderter Gesamtanfärbung nur die Farbstoffverteilung zwischen Emulsionsschicht und Überzug verändert, besteht in der Erreichung höherer Empfindlichkeit, die auf dem kürzeren Weg des Lichts in der erfindungsgemässen Lichthofschutz-Überzugsschicht im Verhältnis zum Lichtweg in den Emulsionsschichten beruht.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Erfindung mit geringem Aufwand und unter Verwendung der in der Filmherstellung üblichen Begiegszusätze sowie ohne Veränderung von Filmaufbau und Verarbeitung realisiert werden kann.

Die erfindungsgemässen Lichthofschutz-Überzugsschichten unterscheiden sich von den Reflexionslichthofschutzschichten (a) und Filterzwischenschichten (c) gemäss Stand der Technik durch ihre Anordnung im Schichtverband zu den Schichten, deren Schärfe sie verbessern sollen. Während die Schichten nach (a) und (c) stets – von der Strahlungsquelle aus gesehen – unter den Emulsionsschichten liegen, sind die erfindungsgemässen, neuen Lichthofschutz-Überzugsschichten über allen Emulsionsschichten als oberste Schicht angeordnet. Von den gefärbten Emulsionsschichten nach (b) unterscheiden sich die erfindungsgemässen Lichthofschutz-Überzugsschichten dadurch, dass sie kein Silberhalogenid enthalten. Von den Überzügen zur Erhöhung der Dunkelkammersicherheit (d) oder zum Schutz vor UV-Licht (e) sowie Filterzwischenschichten zum Zwecke der Verbesserung der Farbwiedergabe (c) nach Stand der Technik unterscheiden sich die erfindungsgemässen Lichthofschutz-Überzugsschichten bezüglich ihrer spektralen Absorption. Während die Schichten gemäss Stand der Technik (c, d, e) kein Licht im Bereich der Maximalempfindlichkeit der unter ihnen befindlichen Emulsionsschichten absorbieren dürfen, wie z.B. in den DE-OS 2 119 718 und 2 453 217 ausdrücklich hervor-

gehoben, liegen die Maxima der Anfärbung der erfindungsgemässen Lichthofschutz-Überzugsschichten gerade in diesen Spektralbereichen.

Da auf Grund der unterschiedlichen Farbempfindlichkeit des menschlichen Auges Unschärfe der grünempfindlichen Schicht besonders störend wahrgenommen wird, ist bei Colormaterialien eine hohe Anfärbung im Spektralbereich der Grünsensibilisierung vorteilhaft.

Die Wirkung der erfindungsgemässen Lichthofschutzschichten beruht auf der Absorption des von den Silberhalogenidkristallen der Emulsionsschicht(en) auf die Filmoberfläche zurückgestreuten und dort an der optischen Grenzfläche Luft/Bindemittel reflektierten Lichtes. Dieses Streulicht dringt bei Filmmaterialien nach Stand der Technik wieder in die Emulsionsschicht(en) ein und erzeugt in erheblichem Abstand von seiner ursprünglichen Eintrittsstelle eine Belichtung, die als Unschärfe in Erscheinung tritt.

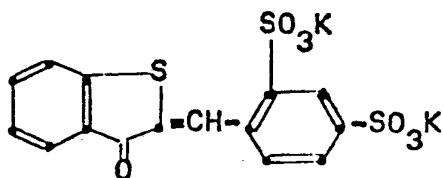
Von den verschiedenen Möglichkeiten der Anfärbung mit Filterfarbstoffen gemäss Stand der Technik wird dieses rückreflektierte Streulicht lediglich durch Anfärbung der Emulsionsschichten (b) gemindert. Die Wirkung dieser Massnahme ist gering, da das von der Filmoberfläche rückreflektierte Streulicht vorwiegend im obersten Teilbereich der Emulsionsschicht wirkt, in dem nur ein sehr geringer Anteil der Emulsionsanfärbung wirksam wird.

Die erfindungsgemässe Lichthofschutz-Überzugsschicht wird vorzugsweise in Ergänzung zu den bisherigen Anfärbungsarten nach Stand der Technik angewandt; die erfindungsgemässen Materialien besitzen daher alle Vorteile der Materialien gemäss Stand der Technik und ausserdem die obengenannten Vorteile durch den zusätzlichen Lichthofschutz an der Materialoberfläche. Falls gewünscht, können die erfindungsgemässen Lichthofschutz-Überzugsschichten selbstverständlich auch allein angewendet werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Auf einen beidseitig mit Präparationsschicht versehenen Schichtträger wird in bekannter Weise zunächst eine NC-Schicht (Reflexionslichthofschutzschicht) aufgetragen, die pro kg Gelatine 75 g des Farbstoffs



gemäss US-PS 2 072 908

sowie je ein geeignetes Netz- und Härtungsmittel enthält. Die Dicke der NC-Schicht beträgt 9,8 µm, der Farbstoffauftrag 900 mg/m² entsprechend einer optischen Dichte von 1,02 bei 460 nm.

Auf der gegenüberliegenden Seite des Schichtträgers wird eine unsensibilisierte Bromsilberemulsion mit einem Maximum der Lichtempfindlichkeit bei 460 nm aufgetragen, die pro kg Emulsion 1,2 g Tartrazin (Colour Index 19140) als Farbstoff für den Diffusionslichthofschutz sowie geeignete Netz- und Härtungsmittel enthält. Der Silberauftrag der so erzielten Schicht beträgt 2,75 g/m², die Schichtdicke der Emulsionsschicht 8,6 nm und der Farbstoffauftrag innerhalb der Emulsionsschicht 135 mg/m², was einer optischen Filterfarbstoffdichte (gemessen in Durchsicht bei 460 nm) von 0,40 entspricht.

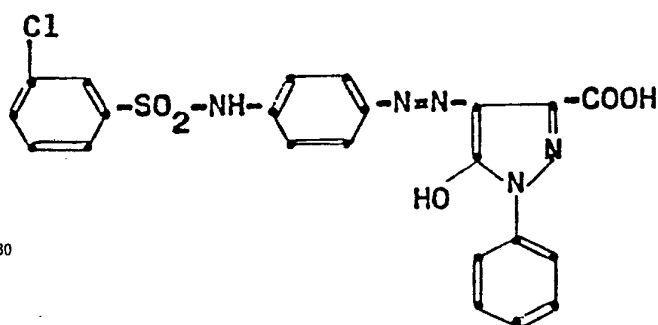
Auf die Emulsionsschicht wird nunmehr eine Gelatine-Überzugsschicht O_A aufgetragen, die je ein geeignetes Netz-

und Härtungsmittel enthält und eine Schichtdicke von 1,35 µm besitzt. Der so erhaltene Prüfling A repräsentiert den Stand der Technik und dient als Vergleichsmaterial.

In gleicher Weise wird ein Prüfling B hergestellt, bei dem die Anfärbung der NC-Schicht (Reflexionslichthofschutzschicht) auf der Rückseite des Materials um 50% erhöht wurde, so dass die optische Dichte der NC-Schicht bei 460 nm, 152 beträgt, entsprechend einem Farbstoffauftrag von 1350 mg/m².

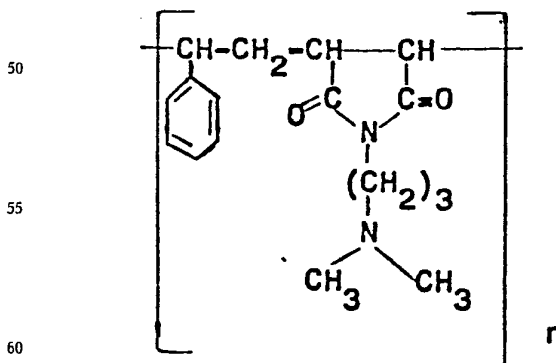
Der Prüfling C wird analog Prüfling A gefertigt, jedoch wird die Emulsionsanfärbung um etwa 50% erhöht, so dass das Material in der Emulsionsschicht einen Farbstoffauftrag von 200 mg/m² entsprechend einer optischen Filterfarbstoffdichte (gemessen in Durchsicht bei 460 nm) von 0,59 besitzt.

Der Prüfling D soll die Vorteile der Erfindung demonstrieren. Er wird analog Prüfling A hergestellt, jedoch wird auf die Emulsionsschicht statt des einfachen Gelatine-Oberzuges O_A eine Lichthofschutzschicht O_D mit einer Schichtdicke von 1,4 µm aufgetragen, die 50 g/kg Gelatine eines diffusionsfesten Farbstoffs der Formel



gemäss DD-PS 107 990 sowie je ein geeignetes Netz- und Härtungsmittel enthält. Das Absorptionsmaximum der erfindungsgemässen Lichthofschutzschicht liegt bei 458 nm und entspricht damit genau dem Empfindlichkeitsmaximum der Emulsionsschicht, die optische Dichte beträgt 0,12. Alle anderen Parameter des Prüflings, insbesondere Silberauftrag und optische Dichte der Emulsionsschicht sowie optische Dichte der NC-Schicht entsprechen genau Prüfling A.

Der Prüfling E soll ebenfalls die Vorteile der Erfindung demonstrieren. Er wird analog Prüfling A hergestellt, jedoch wird auf die Emulsionsschicht statt des Oberzuges O_A ein erfindungsgemässer Oberzug O_E aufgetragen, der pro kg Gelatine 100 g eines polymeren Beizmittels E der Formel



gemäss US-PS 3 048 487 sowie geeignete Netz- und Härtungsmittel enthält.

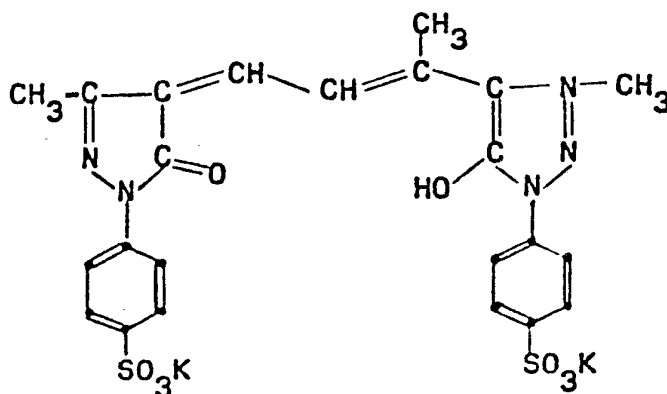
Die Schichtdicke des Überzugs beträgt 1,45 µm. Im Zeitraum zwischen Antrag des Überzugs und Trocknung der Schichten erfolgt die Diffusion von Tartrazin in den Überzug O_E, wobei eine bestimmte Farbstoffmenge im Überzug fixiert

wird. Eine nachträgliche getrennte Bestimmung der diffusionsfest eingelagerten und der frei diffundierenden Farbstoffmenge wie in DD-PS 119 323, Beispiel 2 beschrieben, ergibt für die Lichthofschutzschicht einen Farbstoffauftrag von 44 mg/m² Tartrazin entsprechend einer optischen Dichte (460 nm) von 0,13 und für die Emulsionsschicht einen Gehalt an frei diffusionsfähigem Farbstoff von 91 mg/m² Tartrazin entsprechend einer optischen Dichte (in Durchsicht gemessen) von 0,27. Die Summe beider Werte entspricht mit 135 mg/m² dem emulsionsseitigen Farbstoffauftrag des Prüflings A. Ebenso sind der Silberauftrag/m² und der Farbstoffauftrag der NC-Schicht zwischen Material A und E völlig gleich.

Die Prüfung der Detailwiedergabe erfolgt durch Bestimmung des Auflösungsvermögens nach TGL 26 408/02. Die Bestimmung der sensitometrischen Eigenschaften erfolgt durch Aufbeschichten eines Graukeils Faktor 2 analog TGL 143/408.

Die Entwicklung erfolgt in beiden Fällen nach ORWO-Vorschrift 1100 (G. Hübner, W. Krause [Hrsg.], ORWO-Rezepte, Wolfen 1978).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass Materialien gemäss der Erfindung eine Verbesserung des Auflösungsvermögens zeigen, wobei die Empfindlichkeit nur geringfügig zurückgeht (Material D), in der bevorzugten Ausführungsform sogar eine Empfindlichkeitserhöhung eintritt (E). Dagegen ist auf dem herkömmlichen Wege durch erhöhte Anfärbung der Reflexionslichthofschutzschicht (Material B) keine Schärfverbesserung erreichbar; bei verstärkter Emulsionsanfärbung wird die Schärfverbesserung nur unter hohen Empfindlichkeitsverlusten erhalten.



gemäss GB-PS 515 998, sowie Stabilisator, Netz- und Härtungsmittel enthält. Der Silberauftrag der grünempfindlichen Schicht beträgt 0,5 g Ag/m², die Schichtdicke 3,5 µm, der Auftrag an Filterfarbstoff 50 mg/m², entsprechend einer Filterfarbstoffdichte von 0,33 (gemessen in Durchsicht bei 550 nm).

Als Überzug wird schliesslich eine gehärtete Gelatineschicht O_F von 0,9 µm Dicke aufgetragen.

Der Prüfling G soll die Vorteile der Erfindung demonstrieren. Er wird völlig analog Material F hergestellt, jedoch wird anstelle des Überzugs O_F ein Überzug O_G aufgetragen, der pro kg Gelatine 54 g des Beizmittels I aus Beispiel 1, Material E, enthält, ausserdem Netz- und Härtungsmittel.

Die Dicke des Überzugs beträgt 1,0 µm, der Flächenauftrag an Beizmittel 70 mg/m². Diese Beizmittelmenge wurde in Vorversuchen als optimal ermittelt. Durch Diffusion von grünem und purpurnem Filterfarbstoff aus den Emulsionsschichten, die im Überzug durch das Beizmittel fixiert werden, entsteht eine gefärbte Lichthofschutz-Überzugsschicht. Die

Beispiel 2

Zunächst wird ein Prüfling F gemäss Stand der Technik hergestellt, der im folgenden als Vergleichsmaterial dient:

Auf einen mit einer Präparationsschicht versehenen Celulosetriacetat-Schichtträger, der auf seiner Rückseite mit einem Lichtschutzlack der optischen Dichte 1,0 (Reflexionslichthofschutz) versehen ist, wird in bekannter Weise eine unsensibilisierte Bromsilberemulsion aufgebracht, die je kg Emulsion 18 g Gelbkuppler F 535 (BIOS Final Report 721, 22; 1946) sowie einen geeigneten Stabilisator, ein Netzmittel und ein Härtungsmittel enthält. Der Silberauftrag beträgt 1,2 g Ag/m², die Schichtdicke 6,4 µm, das Empfindlichkeitsmaximum liegt bei 460 nm. Auf diese Emulsionsschicht wird als zweite Emulsionsschicht eine rotempfindliche Chlorbromsilberemulsion aufgebracht, die je kg Emulsion 15 g Blaugrünkuppler F 546 (BIOS Final Report 721, 23; 1946), 30 mg Rot-sensibilisator Rr 1953 (BIOS Final Report 721, 10; 1946), 7 g des grünen diffusionsfähigen Farbstoffs CI Acid Green 1 (Col. Index 10020), sowie einen geeigneten Stabilisator, ein Netzmittel und ein Härtungsmittel enthält. Der Silberauftrag beträgt 0,7 g Ag/m², die Schichtdicke 3,9 µm, der Auftrag an Filterfarbstoff 150 mg/m², entsprechend einer Filterfarbstoffdichte von 0,18 (gemessen in Durchsicht bei 700 nm), das Maximum der Rotempfindlichkeit liegt ebenfalls bei 700 nm.

Auf diese Schicht wird als dritte Emulsionsschicht eine grünempfindliche Chlorbromsilberemulsion aufgetragen, die je kg Emulsion 18 g Purpurkuppler 1-(4-Phenoxy-3-sulphophenyl)-3-stearoylamino-pyrazolon-(5), 20 mg Grünsensibilisator Rr 340 (BIOS Final Report 721, 7; 1946) mit einem Maximum der Grünempfindlichkeit bei 550 nm, 3,3 g eines purpurnen Filterfarbstoffs der Formel

Farbstoffbestimmung erfolgt wie in Beispiel 1. Die Lichthofschutz-Überzugsschicht enthält 75 mg/m² des grünen Farbstoffs und 19 mg/m² des Purpurfarbstoffs diffusionsfest fixiert. Die Absorption der Überzugs-Lichthofschutzschicht beträgt 0,13 bei 550 nm und 0,09 bei 700 nm. In den Emulsionsschichten verbleiben 75 mg/m² grüner Farbstoff und 31 mg/m² Purpurfarbstoff in diffusionsfähiger Form entsprechend einer optischen Dichte (gemessen in Durchsicht) von 0,20 bei 550 nm und 0,09 bei 700 nm. Zur Beurteilung der Schärfleistung wird die k-Zahl nach FRIESER (TGL 28 157) herangezogen.

Die Empfindlichkeit wird nach TGL 143/408 bestimmt. Die Entwicklung erfolgt nach ORWO-Vorschrift 7182 (G. Hübner/W. Krause [Hrsg.], ORWO Rezepte, Wolfen 1978). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Das Material zeigt bei etwas höheren Gradations- und Empfindlichkeitswerten eine wesentliche Verbesserung der Schärfleistung der grünempfindlichen Schicht und eine gewisse Verbesserung der Schärfe der rotempfindlichen Schicht.

Beispiel 3

Die Versuche aus Beispiel 2 werden mit höherer Anfärbung wiederholt.

Prüfling H entsprechend Stand der Technik entspricht völlig Material F, doch enthält er im rotempfindlichen Mittellguss 13,2 g CI Acid Green 1 pro kg Emulsion. Man erhält auf diese Weise einen Flächenauftrag von 285 mg Farbstoff/m² entsprechend einer optischen Dichte (gemessen in Durchsicht bei 700 nm) von 0,34. Beim Antrag des grünempfindlichen Obergusses werden pro kg Emulsion 6,2 g des Purpurfarbstoffs aus Beispiel 2 zugesetzt. Man erhält 95 mg Purpurfarbstoff/m² entsprechend einer optischen Dichte (gemessen in Durchsicht bei 550 nm) von 0,62.

Prüfling I entspricht in allen Parametern einschliesslich der Höhe der Anfärbung Material H, besitzt jedoch einen Überzug O₁, der pro kg Gelatine 60 g des Beizmittels E aus Beispiel 1 neben den üblichen Zusätzen enthält. Die Dicke des Überzugs beträgt 1,0 µm, der Flächenauftrag an Beizmittel 78 mg/m². Diffusionsfest fixiert werden 2 mg Purpurfarbstoff

und 83 mg Grünfarbstoff entsprechend einer optischen Dichte von 0,15 bei 550 nm und 0,10 bei 700 nm.

Die Prüfung und Auswertung erfolgt wie in Beispiel 2. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten. Man erkennt, dass das erfindungsgemässe Material I bei merklich geringeren Empfindlichkeitsabschlägen deutlich bessere Schärfeleistung zeigt als das mit gleicher Farbstoffmenge angefärbte Material H nach Stand der Technik. Ebenfalls werden höhere Gradationswerte erreicht.

Tabelle 1

Prüfling	rel. Empfindlichkeit	Auflösungsvermögen (Linien/mm)
15 A	Typ	200
B	- 0,10	200
C	- 0,35	220
D	- 0,10	230
E	+ 0,10	220

Tabelle 2

Material	rel. Empfindlichkeit			Gradation			k-Zahl n. FRIESER		
	b	g	r	b	g	r	b	g	r
F	Typ	Typ	Typ	3,1	3,0	3,0	58	37	51
G	-	+ 0,1	0,1	3,1	3,1	3,2	59	28	46
H	- 0,15	- 0,3	- 0,2	3,0	2,7	2,8	51	21	39
I	- 0,1	- 0,15	- 0,1	3,0	2,9	3,0	51	14	36