

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 464 435 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**05.02.1997 Patentblatt 1997/06**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **G03C 7/30**, G03C 7/327,  
G03C 7/396

(21) Anmeldenummer: **91109845.7**

(22) Anmeldetag: **15.06.1991**

### (54) **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial**

Colour photographic recording material

Matériau de reproduction photographique pour la couleur

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB**

(30) Priorität: **29.06.1990 DE 4020688**

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

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

(72) Erfinder:

- **Matejec, Reinhart, Dr.**  
**W-5090 Leverkusen (DE)**
- **Helling, Günter, Dr.**  
**W-5068 Odenthal (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 062 202**  
**JP-A-63 236 039**

**EP-A- 0 320 821**

**EP 0 464 435 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein polymere Farbkuppler enthaltendes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit besonders dünnen, gelatinearmen Silberhalogenidemulsionsschichten, wobei mindestens eine der lichtempfindlichen, farbkupplerhaltigen Schichten oder Teilschichten einen Gelatinegehalt von nicht mehr als 40 Gew.-% aufweist.

Im trockenen Zustand sehr dünne fotografische Schichten sind besonders vorteilhaft für die Bildschärfe, weil die Verwaschung durch Lichtstreuung bekanntlich mit abnehmender Schichtdicke abnimmt (z.B. T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4. Aufl., Macmillan Co., New York/London (1977) S. 590).

Farbkupplerhaltige Silberhalogenidemulsionsschichten mit einem Gelatinegehalt von weniger als 40 Gew.-% sind bekannt, z.B. aus EP-A 0 320 821.

Dünne fotografische Schichten lassen sich besonders leicht herstellen unter Verwendung von polymeren Kupplern (Latex-Kuppler) und niedrigem Gelatinegehalt. Weil gelatinearme Gießlösungen jedoch nur schlecht erstarren, erhält man damit allerdings in der Regel nur eine ziemlich schlechte Gießqualität.

Es wurde nun gefunden, daß die rheologischen Eigenschaften der gelatinearmen Silberhalogenid und polymere Farbkuppler enthaltenden Gießlösungen durch Zusatz von polymeren viskositäts erhöhenden Mitteln so günstig verändert werden, daß auch mit solchen Gießlösungen Schichten von hoher Gießqualität erhalten werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen polymeren Farbkuppler und nicht mehr als 40 Gew.-% Gelatine enthält, dadurch gekennzeichnet, daß diese Silberhalogenidemulsionsschicht zusätzlich zur Gelatine pro 100 Gew.-Teile des polymeren Farbkupplers 2,5 bis 50 Gew.-Teile eines polymeren viskositäts erhöhenden Mittels enthält. Vorzugsweise enthält die Silberhalogenidemulsionsschicht nicht mehr als 30 Gew.-% Gelatine.

Die erfindungsgemäß verwendeten polymeren Farbkuppler (Latexkuppler) werden erhalten durch Homopolymerisation von polymerisierbaren monomeren Kupplern (Monomer K), durch Copolymerisation von Monomer K mit mindestens einer weiteren ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Verbindung (Monomer C), durch polymeranaloge Reaktion von einem vorgebildeten Polymer mit einer kupplenden Verbindung oder durch Polyaddition oder Polykondensation von Farbkuppler enthaltenden bifunktionellen Verbindungen wie z.B. in EP-A 0 357 069 beschrieben.

Als Monomer K können die bekannten ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die einen farbig oder farblos kupplenden Rest aufweisen, verwendet werden. Monomere Kuppler sind beschrieben in z.B. DE-A 1 908 674, DE-A 3 217 200, DE-A-31 48 125, DE-A-33 00 665, DE-A-32 14 567, DE-A-32 26 163, DE-A-33 05 718, DE-A-32 21 883, DE-A-27 25 591, DE-A-34 01 455, DE-PS 1 297 471, DE-PS 1 570 672, DE-A-24 07 569, EP-A-00 27 284, DE-A-33 31 743, DE-A-33 36 582, EP-A-0 136 924, DE-A-34 32 396, EP-A-0 133 262, US 4 874 689, EP-A-0 322 003, EP-A-0 316 955.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die kupplerhaltigen Monomere K folgender Formel



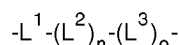
worin bedeuten

R<sup>1</sup> Wasserstoff, Alkyl, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, oder Halogen, insbesondere Chlor;

B ein auf dem Gebiet der polymeren Kuppler übliches organisches Bindeglied;

Q den Rest eines Kupplers.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform entspricht das Bindeglied B folgender Formel



worin

L<sup>1</sup> -CO-NH-, -COO-, -O- oder Phenylen,

L<sup>2</sup> ein übliches organisches Bindeglied, insbesondere einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Arylen- oder

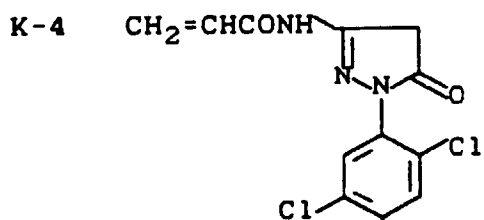
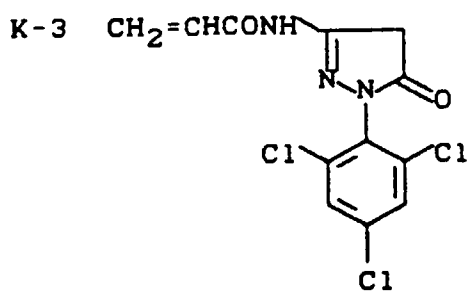
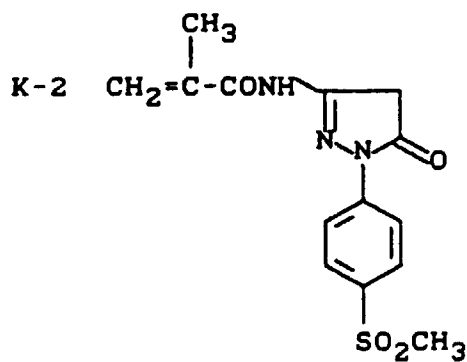
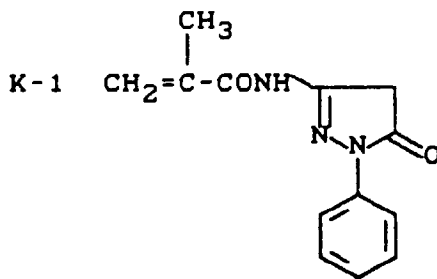
Aralkylenrest mit maximal 18 C-Atomen,

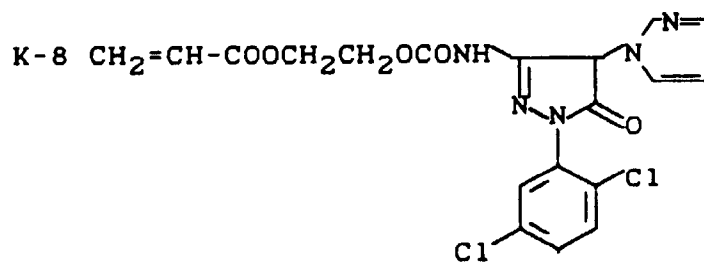
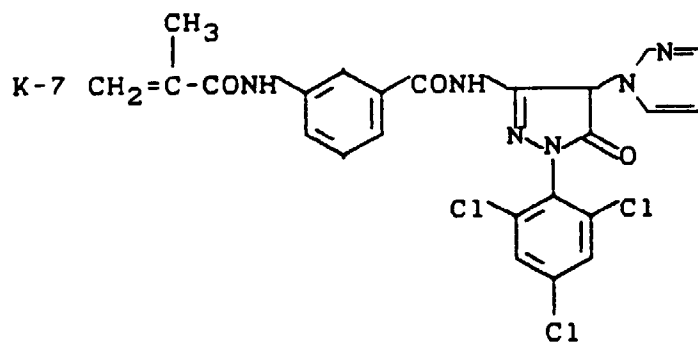
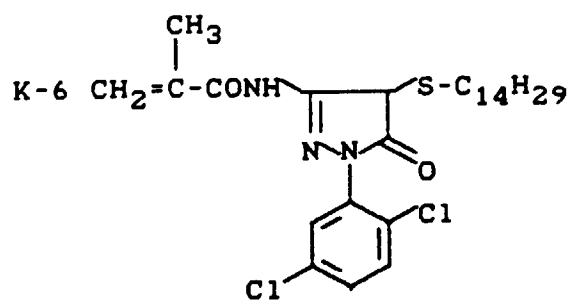
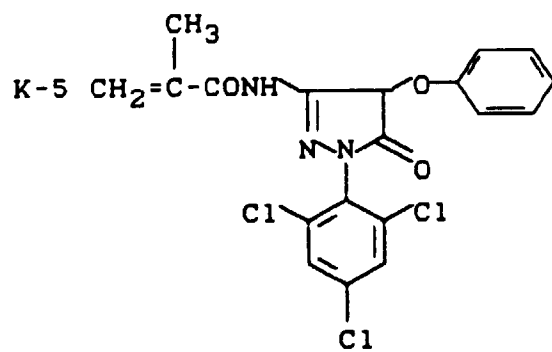
L<sup>3</sup> -CO-O-, -OC-O-, -CO-NH-, -NHCO-, -SO<sub>2</sub>NH-, -NHSO<sub>2</sub>-, -NH-CO-O- oder -NHCONH-, und

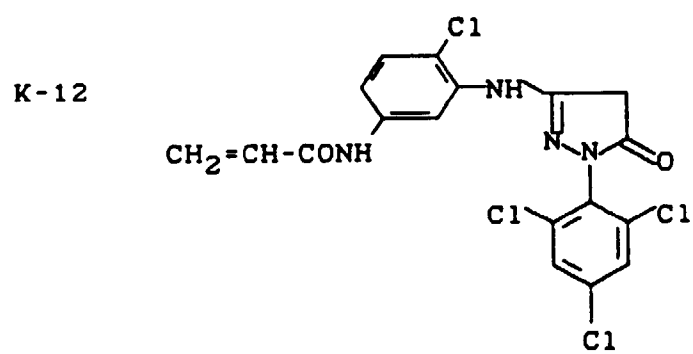
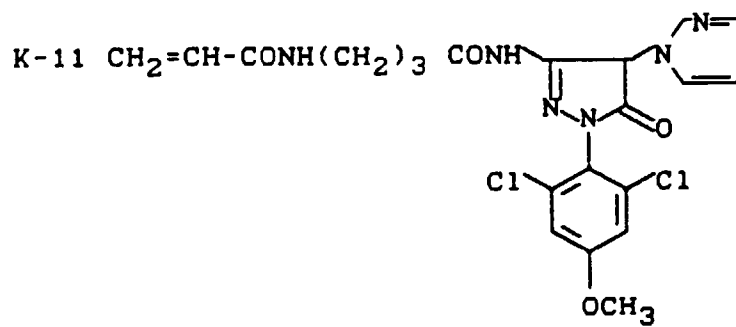
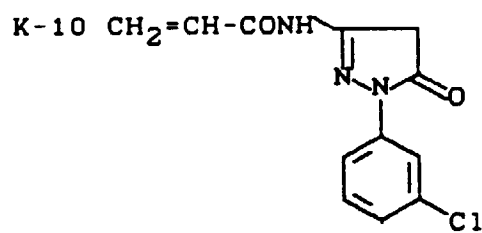
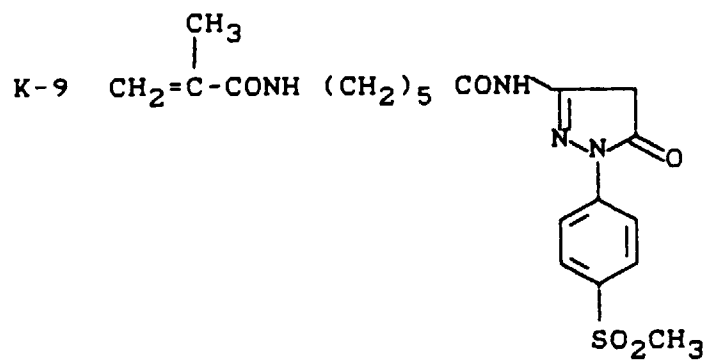
5 n, o (gleich oder verschieden) 0 oder 1 bedeuten.

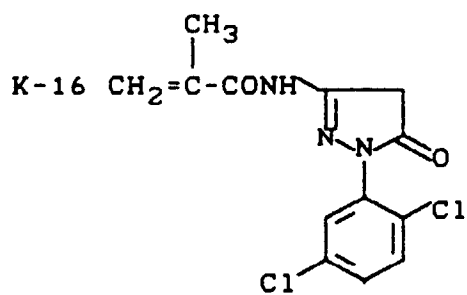
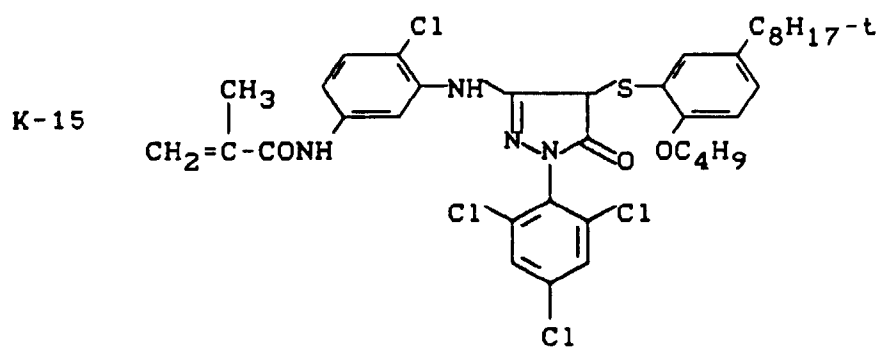
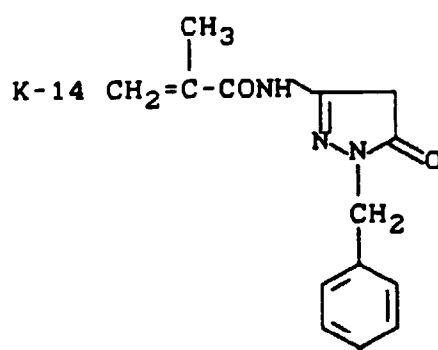
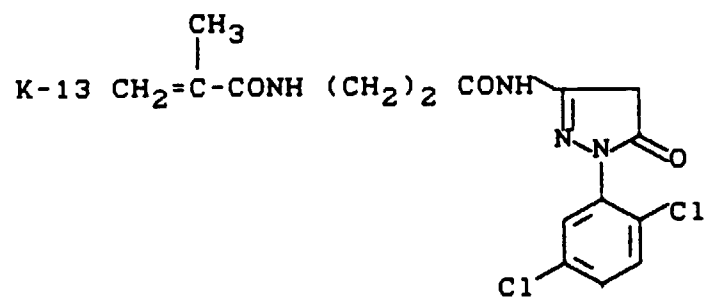
Unter Kupplern werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen verstanden, die mit dem Oxidationsprodukt eines Farmentwicklers eine gegebenenfalls farbige organische Verbindung liefern.

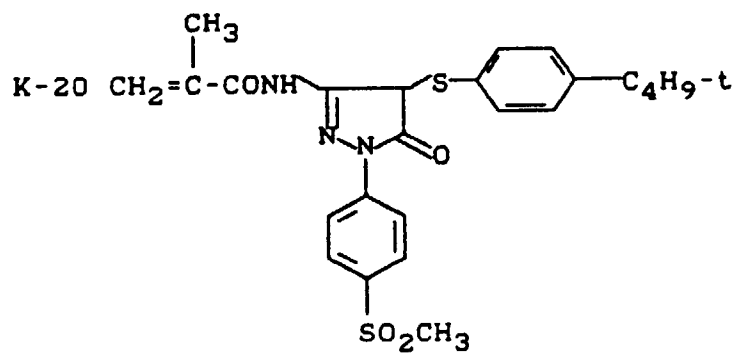
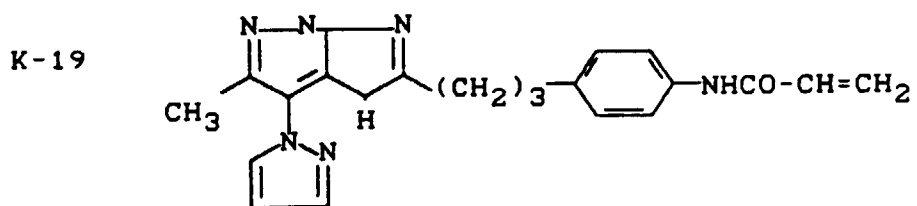
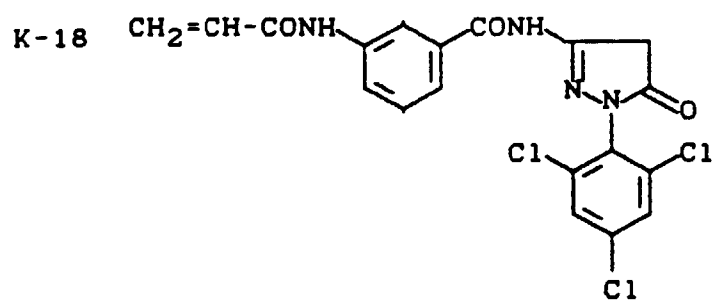
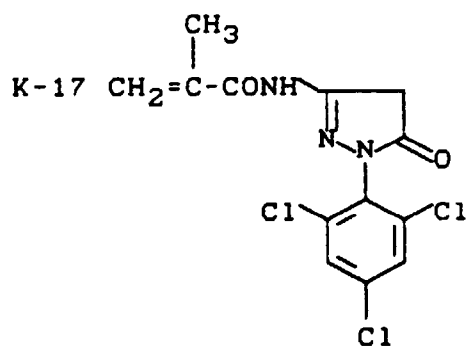
Beispiele für besonders bevorzugte kupplerhaltige Monomere K sind im folgenden angegeben.

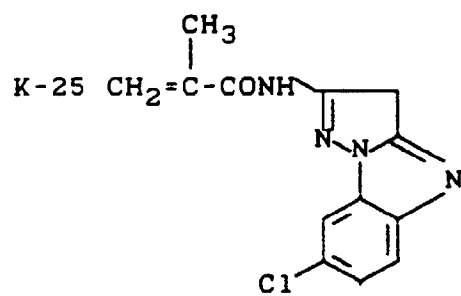
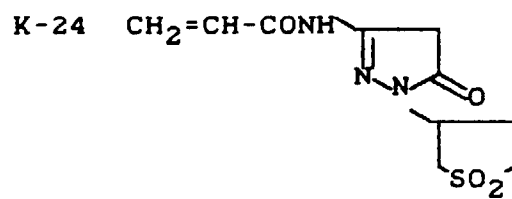
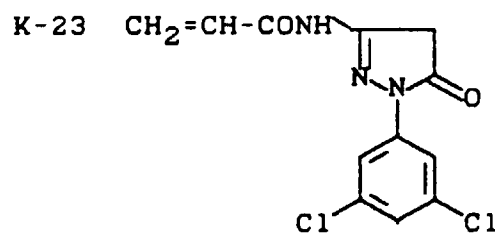
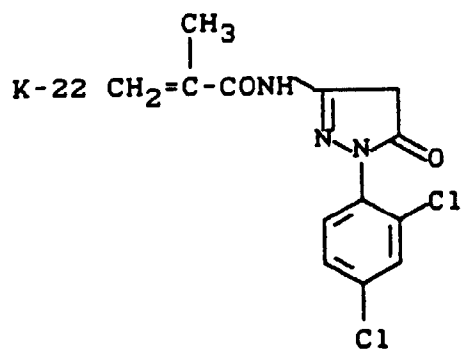
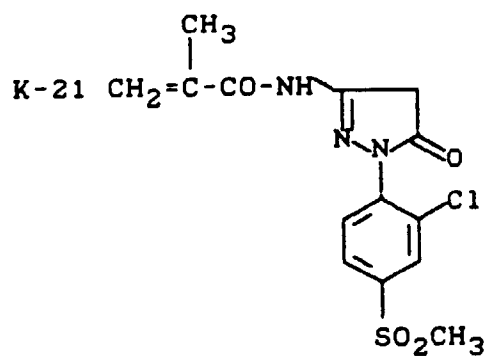




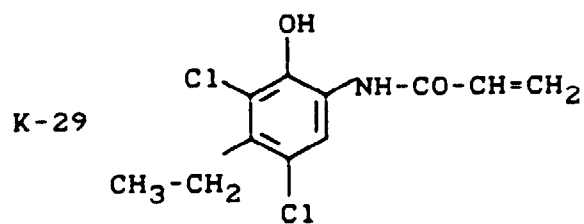
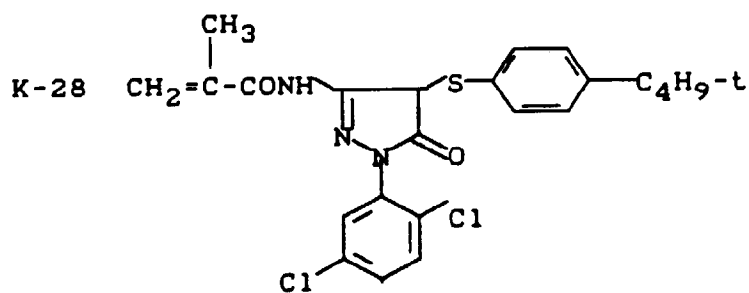
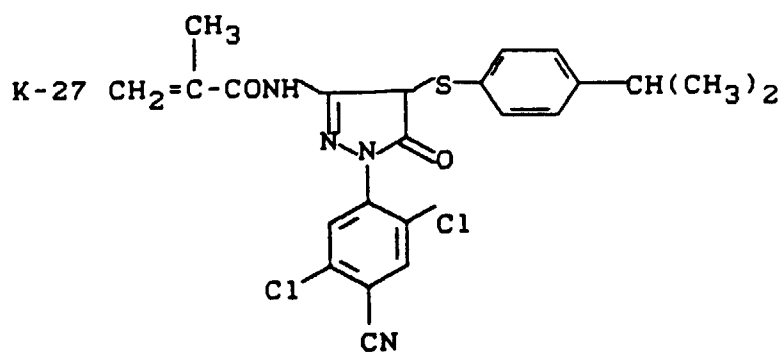
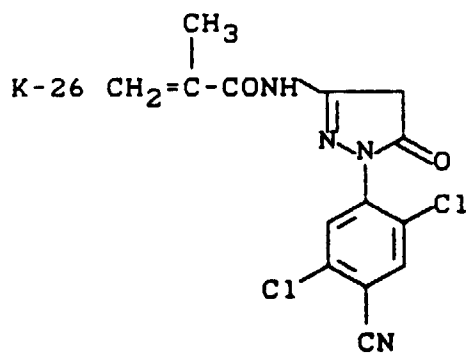


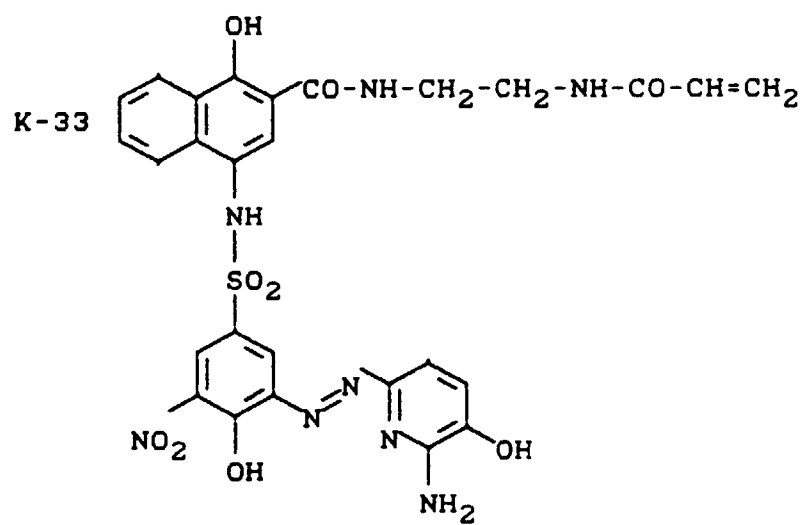
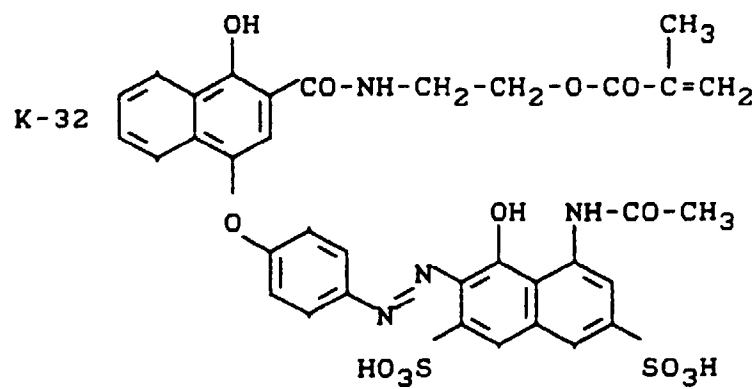
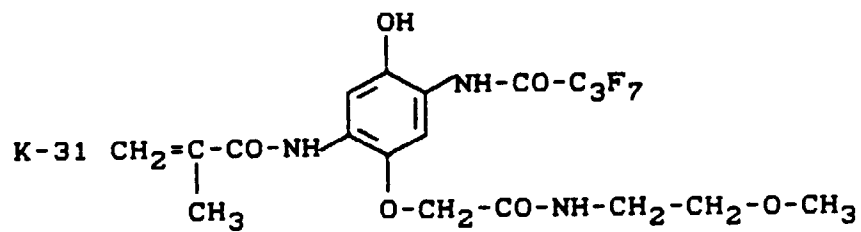
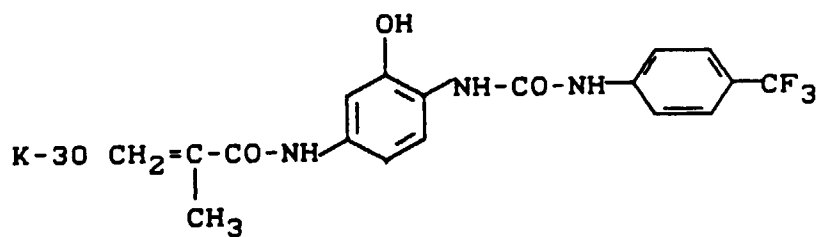




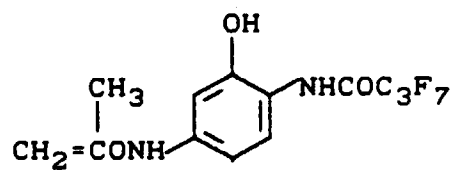




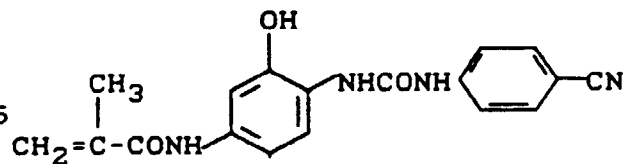




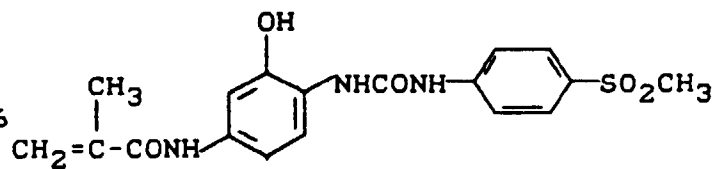
K-34



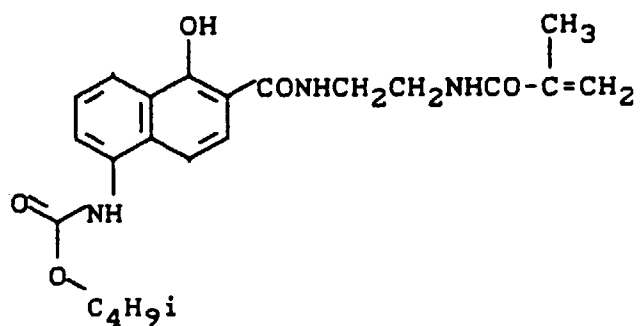
K-35



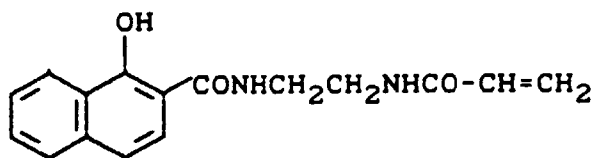
K-36



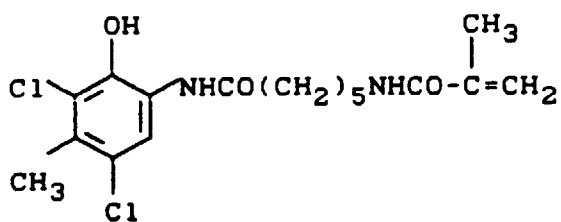
K-37

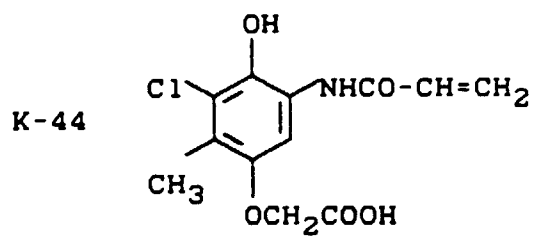
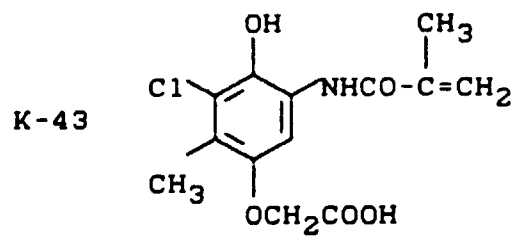
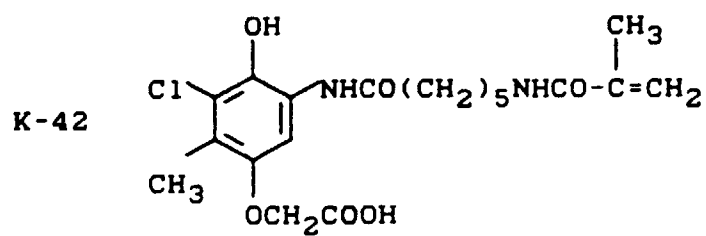
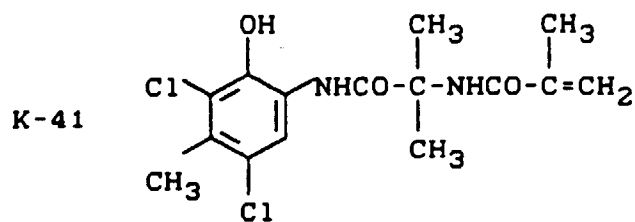
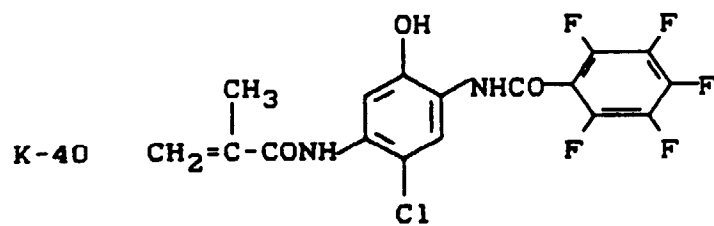


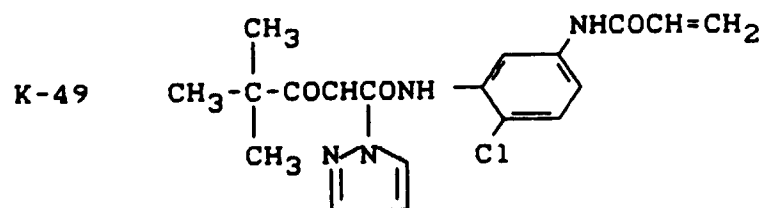
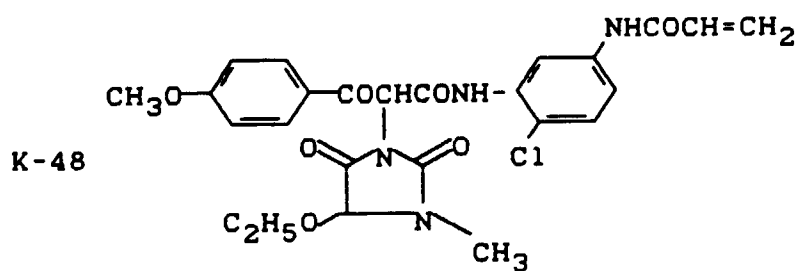
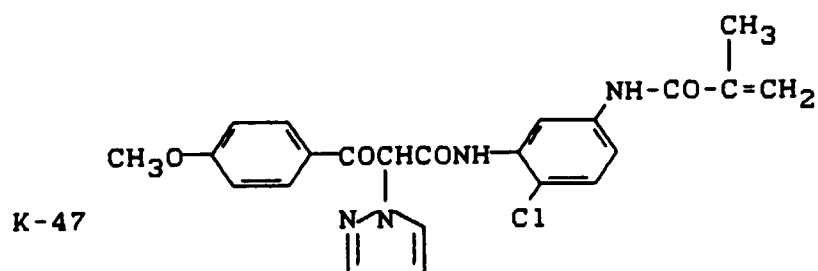
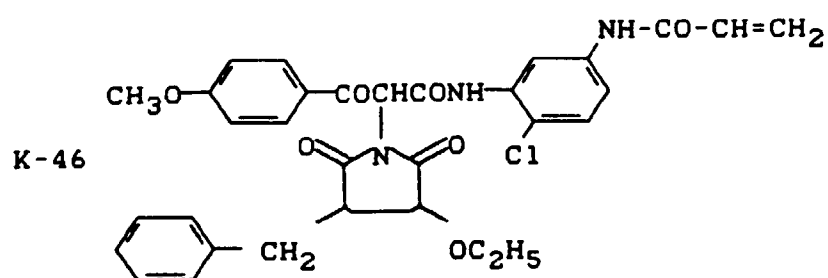
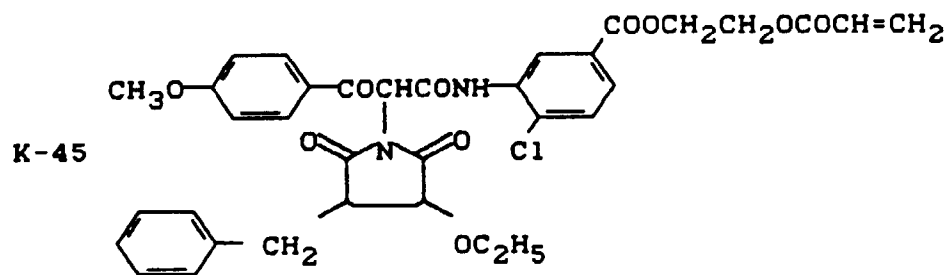
K-38

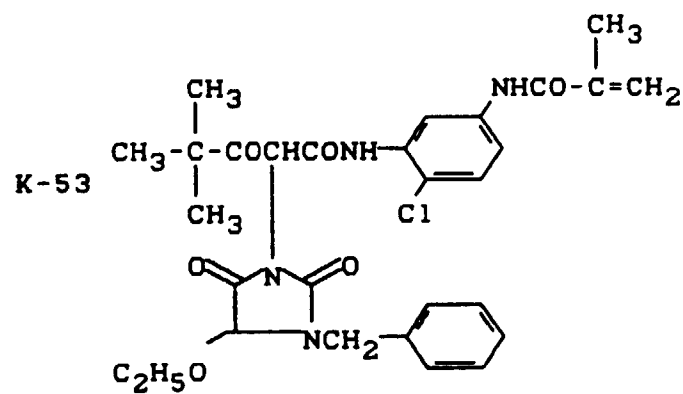
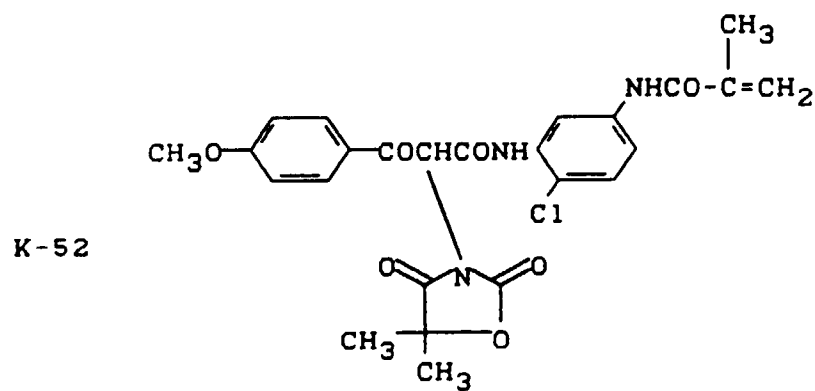
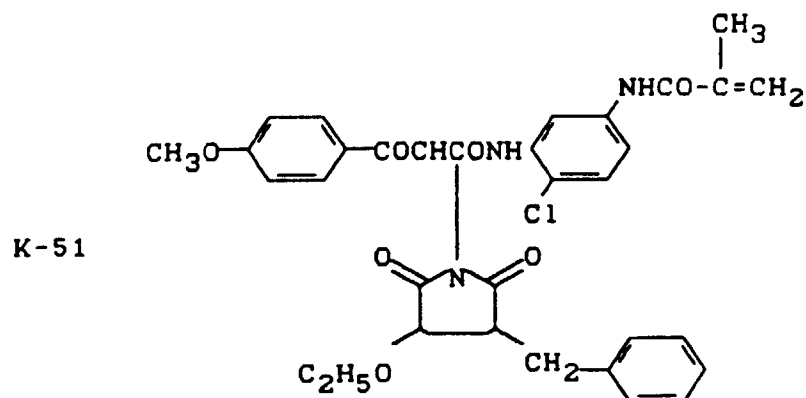
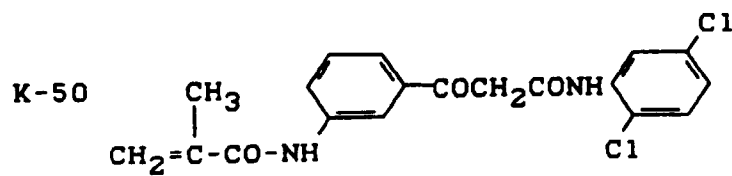


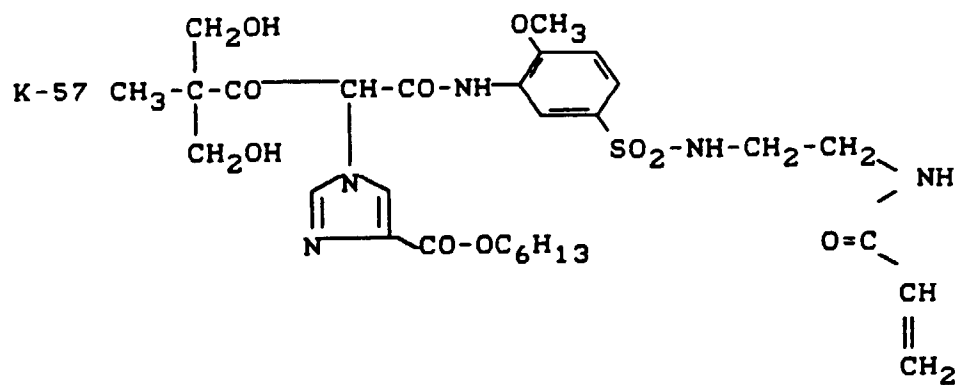
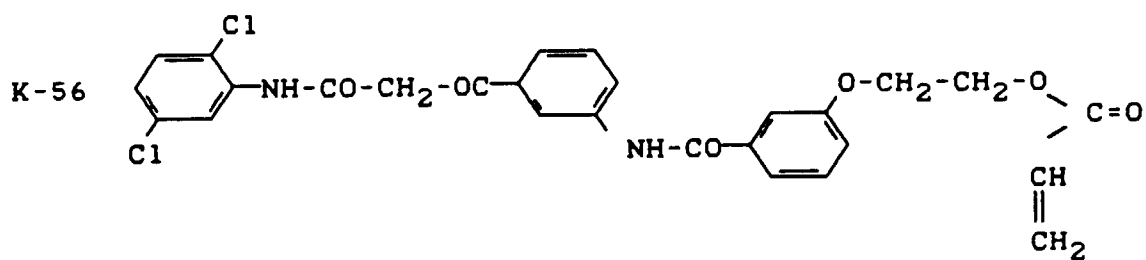
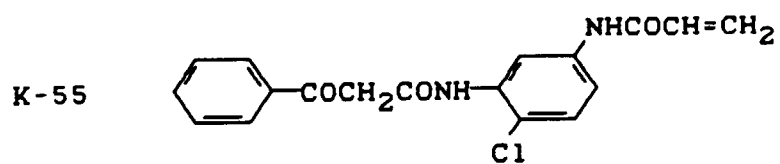
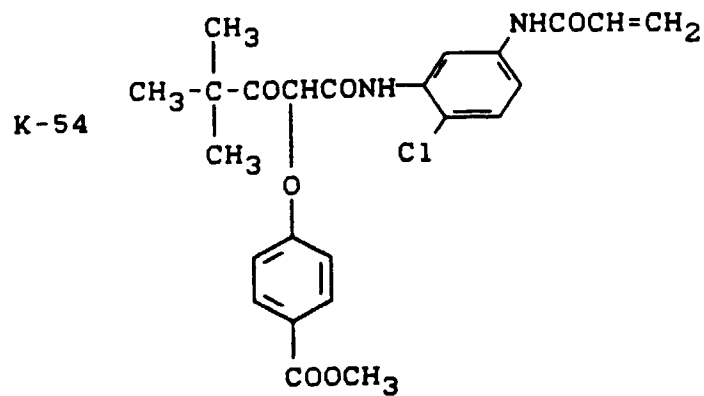
K-39

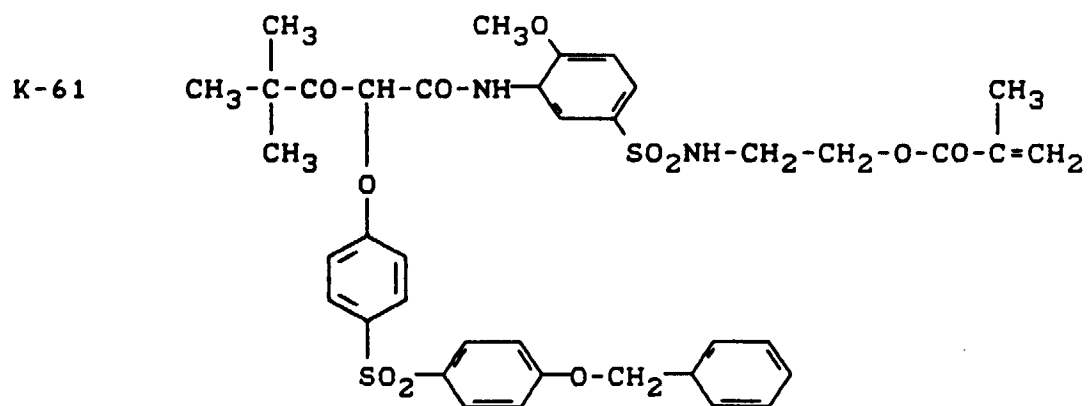
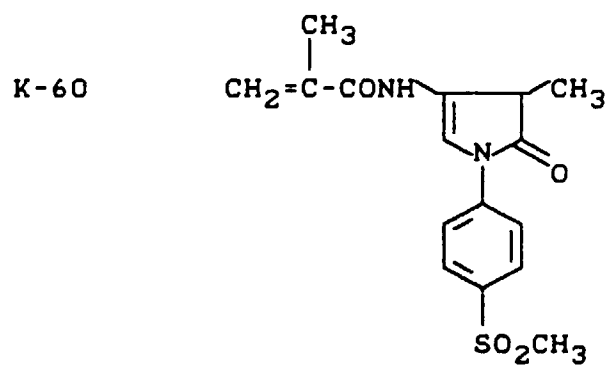
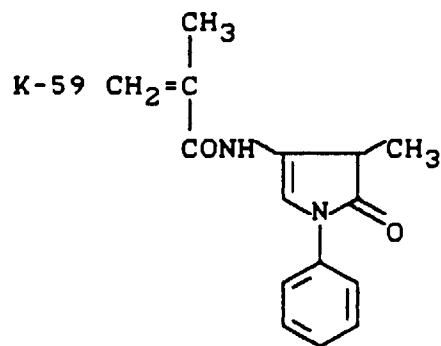
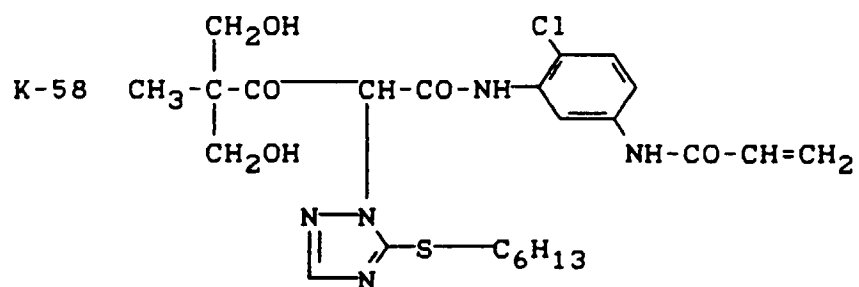




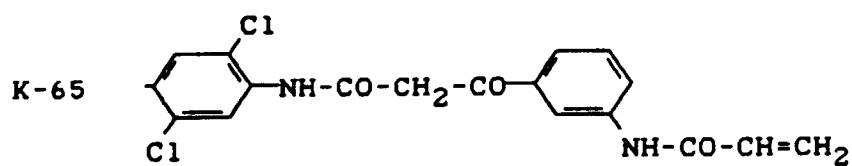
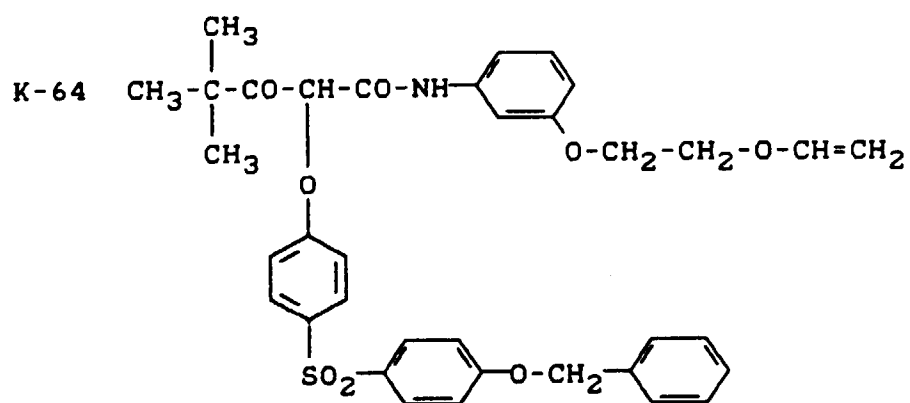
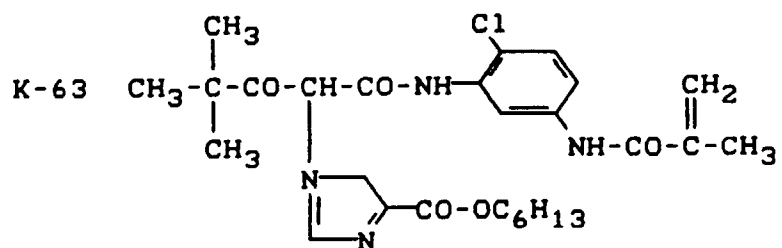
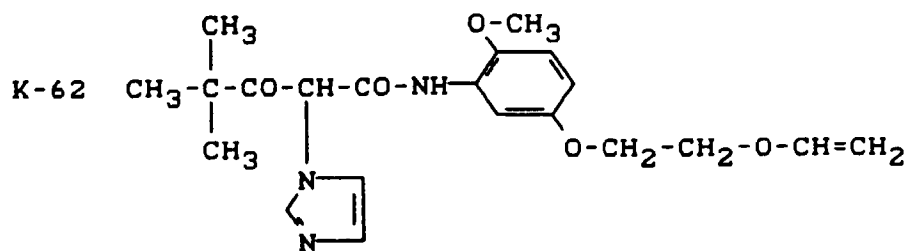


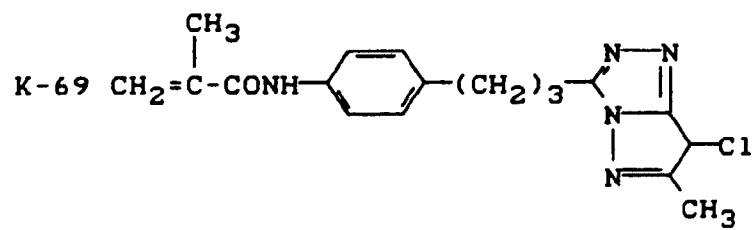
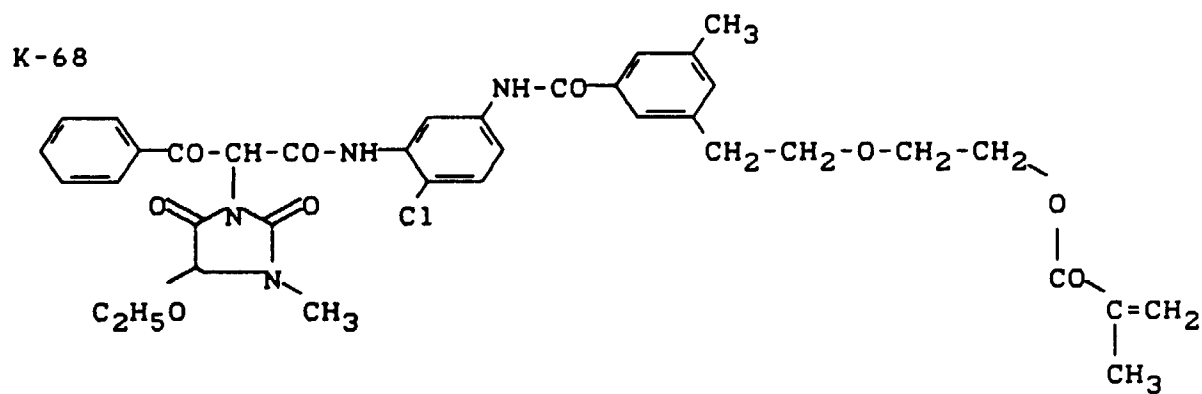
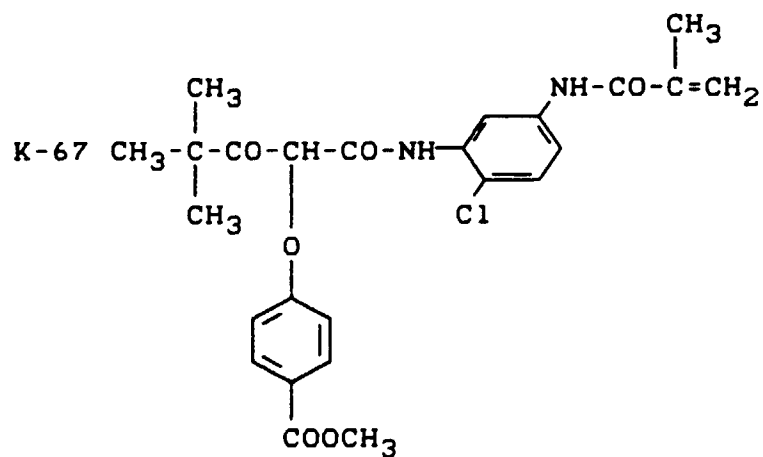
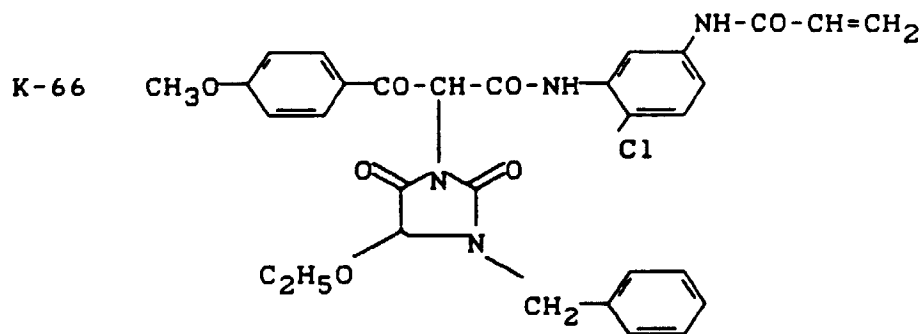


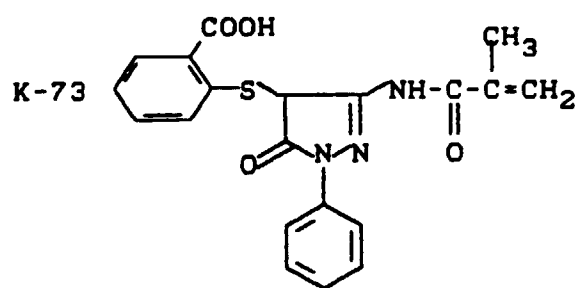
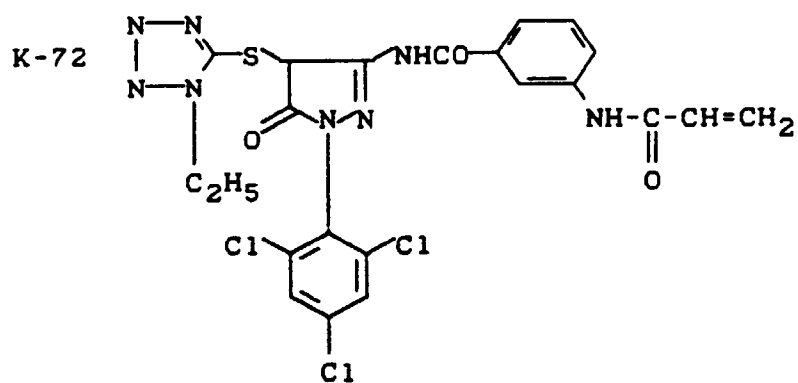
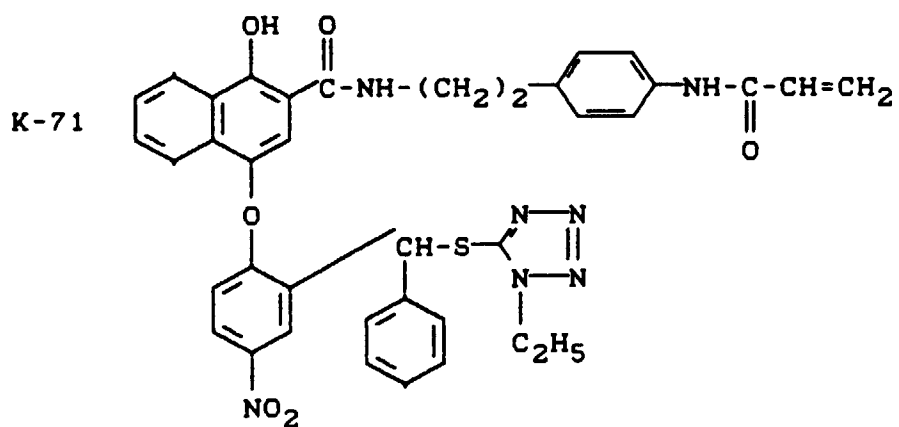
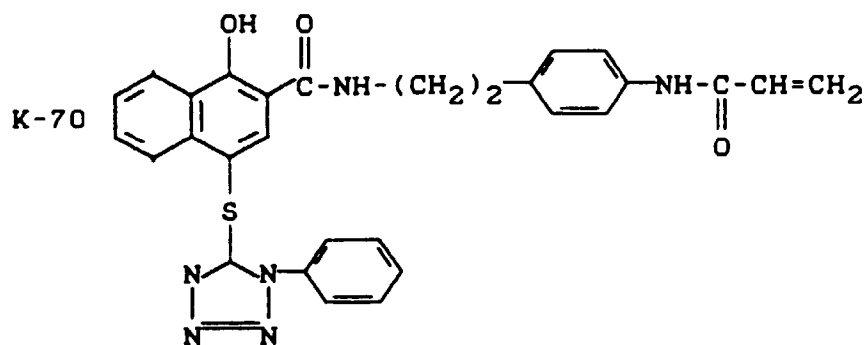


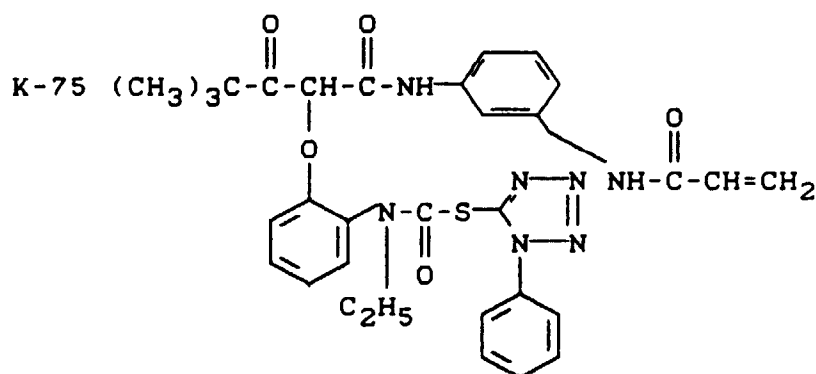
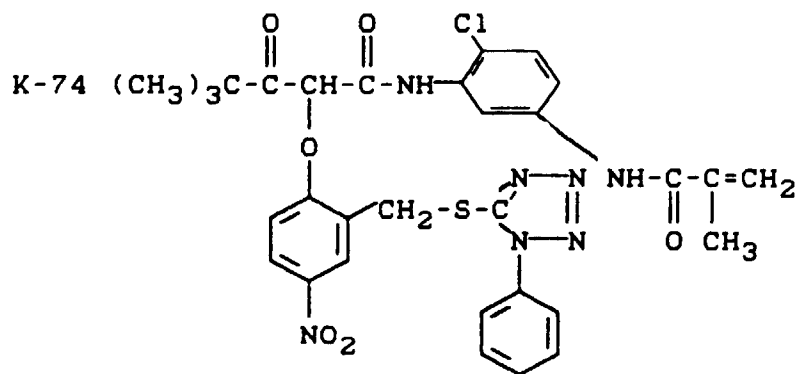












Die verwendeten polymeren Farbkuppler können neben den wiederkehrenden Einheiten aus dem kupplerhaltigen Monomer K weitere copolymerisierte Monomere C enthalten. Beispiele für derartige Comonomere C umfassen Ester und Amide von  $\alpha$ ,  $\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, beispielsweise von Acrylsäure,  $\alpha$ -Chloracrylsäure, einer (Alk-) acrylsäure wie Methacrylsäure, beispielsweise Acrylamid, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Methylenbisacrylamid) Vinylester (beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinyllaurat, Acrylnitril, Methacrylnitril, aromatische Vinylverbindungen (beispielsweise Styrol und dessen Derivate wie Vinylltoluol, Divinylbenzol, Vinylacetophenon und Styrolsulfonsäure, Itaconsäure, Zitronsäure, Crotonsäure, Vinylidenchlorid, Vinylalkylether (beispielsweise Vinylethylether, Maleinsäureester, N-Vinyl-2-pyrrolidon, N-Vinylpyridin und 2- und 4-Vinylpyridin.

Weiterhin können die polymeren Kuppler, Harnstoff und/oder Urethangruppen aufweisenden Monomere in polymerisierter Form enthalten sein wie in DE-A 3 536 608 beschrieben.

Die Molekulargewichte der erfindungsgemäß eingesetzten polymeren Farbkuppler sind vorzugsweise größer als 5.000, insbesondere größer als 20.000, um eine ausreichende Diffusionsfestigkeit zu gewährleisten. Die obere Grenze ist unkritisch und kann insbesondere wenn als zusätzliches Comonomer C bi- oder polyfunktionelle Monomere verwendet werden, Werte von über 10 Millionen erreichen.

Es ist besonders bevorzugt, von diesen Monomeren C einen Ester der Acrylsäure, einen Ester der Methacrylsäure und eine aromatische Vinylverbindung zu verwenden.

Zwei oder mehrere der vorstehend beschriebenen Comonomerverbindungen C können miteinander verwendet werden. Beispielsweise ist es möglich, eine Kombination von n-Butylacrylat und Divinylbenzol, Styrol und Methylmethacrylat, Methylacrylat und Methacrylsäure, usw. zu verwenden.

Das ethylenisch ungesättigte Monomere C, kann ausgewählt werden derart, daß es sich günstig auf die physikalischen Eigenschaften und/oder chemischen Eigenschaften des herzustellenden Copolymeren auswirkt, beispielsweise die Löslichkeit, Verträglichkeit mit einem Bindemittel wie Gelatine in der fotografischen Kolloidzusammensetzung oder anderen fotografischen Ultraviolettstrahlen absorbierenden Mitteln, bekannten fotografischen Antioxidantien und bekannten Farbbild bildenden Mitteln, die Flexibilität und die thermische Stabilität davon, usw.

In einer weiteren Ausführungsform werden die polymeren Kuppler durch Polymerisationsreaktionen die unter Verwendung von Polymerisationsreglern mit 8 oder mehr C-Atomen durchgeführt wurden, wie in US-A-4 874 689 beschrieben, erhalten.

Der erfindungsgemäß verwendete polymere Farbkuppler kann hergestellt werden nach einem Emulsionspolymerisationsverfahren oder durch Polymerisation eines Monomers oder Monomergemisches in einem organischen Lö-

5      Lösungsmittel und anschließendes Dispergieren der Lösung in Latexform in einer wäßrigen Lösung von Gelatine.

Die frei-radikalische Polymerisation eines ethylenisch ungesättigten Monomers wird initiiert durch Zusatz eines freien Radikals, das gebildet wird durch thermische Zersetzung eines chemischen Initiators, durch Einwirkung eines Reduktionsmittels auf eine oxidierende Verbindung (Redox-Initiator) oder durch physikalische Einwirkung, wie Be-

10      strahlung mit Ultraviolettstrahlen oder anderen hochenergetischen Strahlungen, hohen Frequenzen.  
Beispiele für chemische Initiatoren umfassen Persulfate (beispielsweise Ammoniumpersulfat oder Kaliumpersulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide (beispielsweise Benzoylperoxid oder t-Butylperoxyoctat und Azonitrilverbindungen (beispielsweise 4,4'-Azobis-4-cyanovaleriansäure oder Azobisisobutyronitril).

Beispiele für konventionelle Redox- Initiatoren umfassen Wasserstoffperoxid-Eisen(II)-salz, Kaliumpersulfat, Natriummetabisulfit und Cer-IV-Salz-Alkohol.

Beispiele für die Initiatoren und deren Funktionen werden beschrieben von F.A. Bovey, in Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers Inc., New York, 1955, Seiten 59 bis 93.

15      Als Emulgator, der bei der Emulsionspolymerisation verwendet werden kann, wird eine Verbindung mit oberflächenaktiver Wirkung verwendet. Bevorzugte Beispiele dafür umfassen Seife, ein Sulfonat, ein Sulfat, eine kationische Verbindung, eine amphotere Verbindung und ein Schutzkolloid mit hohem Molekulargewicht. Spezielle Beispiele für die Emulgatoren und deren Funktionen werden beschrieben in Belgische Chemische Industrie, Bd. 28, Seiten 16 bis 20, 1963.

20      Beim Emulsionspolymerisationsverfahren wird unmittelbar ein Latex erhalten. Der erfindungsgemäß verwendete Kupplerlatex kann aber auch durch Dispergieren eines gegebenenfalls auf andere Weise hergestellten polymeren Kupplers in wäßriger Gelatinelösung gewonnen werden. Ein hierbei gegebenenfalls anwesendes organisches Lösungsmittel wird zweckmäßigerweise vor dem Vergießen entfernt.

Als Lösungsmittel kommen solche in Frage, die ein gewisses Ausmaß an Wasserlöslichkeit aufweisen, so daß sie geeignet sind zur Entfernung durch Wäsche mit Wasser in einem Gelatinenudelzustand und solche, die durch Sprühtrocknen, Vakuum- oder Dampfspülen, entfernt werden können.

25      Beispiele für die organische Lösungsmittel, die entfernt werden können, umfassen Ester, insbesondere Niedrigalkylester, Niedrigalkylether, Ketone, halogenierte Kohlenwasserstoffe (beispielsweise Methylenchlorid, Trichlorethylen, fluorierte Kohlenwasserstoffe, Alkohole (beispielsweise Methylalkohol bis Butylalkohol) und eine Kombination davon.

30      Es kann jeglicher Typ von Dispergiermittel bei der Dispergierung verwendet werden. Ionische oberflächenaktive Mittel und insbesondere anionische oberflächenaktive Mittel sind jedoch bevorzugt.

Darüber hinaus ist es möglich, ampholytische oberflächenaktive Mittel zu verwenden, wie C-Cetylbetain, ein N-Alkylaminopropionat und ein N-Alkyliminodipropionat.

35      Um die Dispersionsstabilität zu verbessern und die Flexibilität der Beschichtung zu verbessern, kann eine geringe Menge (nicht mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf das Monomer K) eines permanenten Lösungsmittels, nämlich eines mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittels mit hohem Siedepunkt (d.h. über 200°C) beispielsweise Dibutylphosphat und/oder Trikresylphosphat zugesetzt werden.

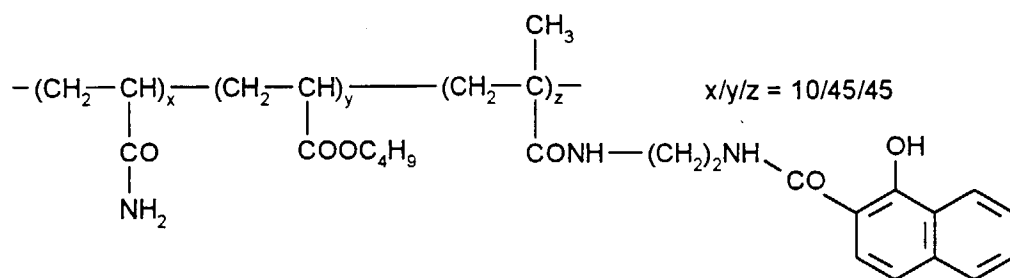
40      Es ist nötig, daß die Konzentration des permanenten Lösungsmittels ausreichend gering ist, um das Polymere zu plastifizieren, während es in einem Zustand eines festen Teilchens gehalten wird, Darüber hinaus ist es bei Verwendung eines permanenten Lösungsmittels bevorzugt, wenn dessen Menge so gering wie möglich ist, so daß die Dicke der endgültigen Emulsionsschicht oder hydrophilen Kolloidschicht verringert wird, um eine gute Schärfe aufrechtzuerhalten.

#### Beispiele

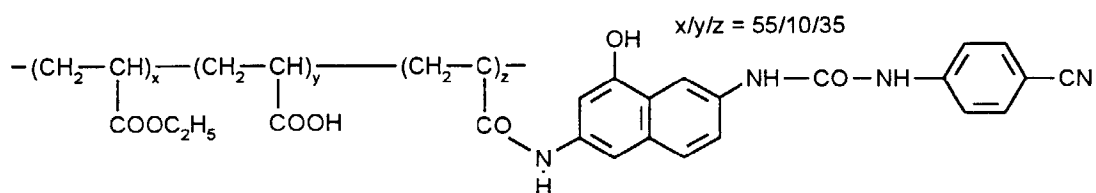
45      Beispiele für erfindungsgemäß eingesetzte polymere Farbkuppler sind im folgenden angegeben.

## Polymere Cyankuppler

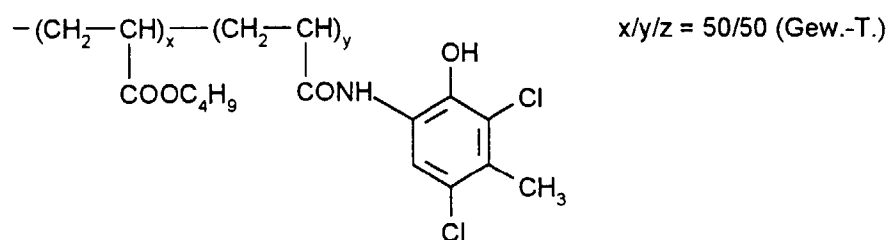
## CP-1



## CP-2

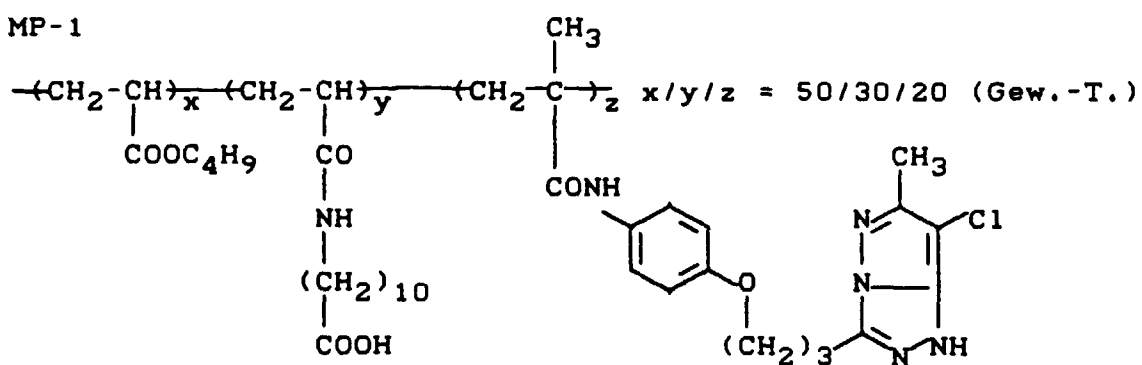


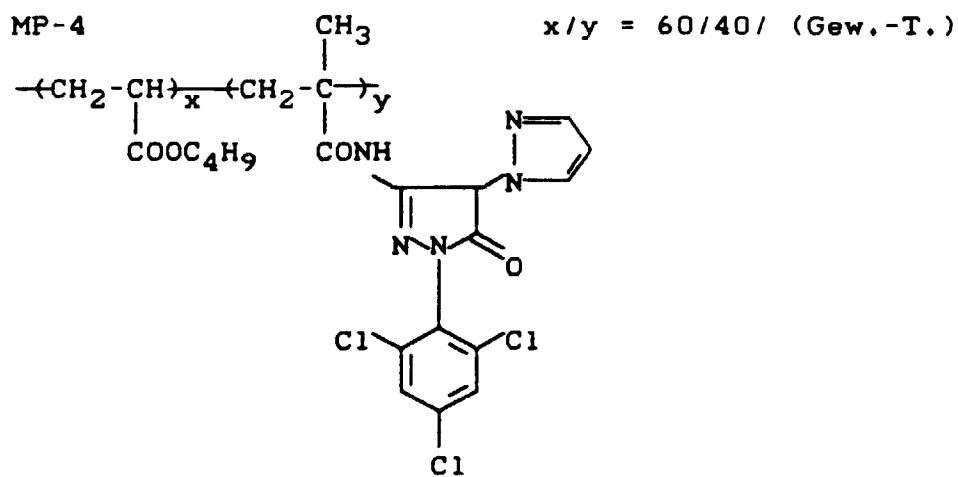
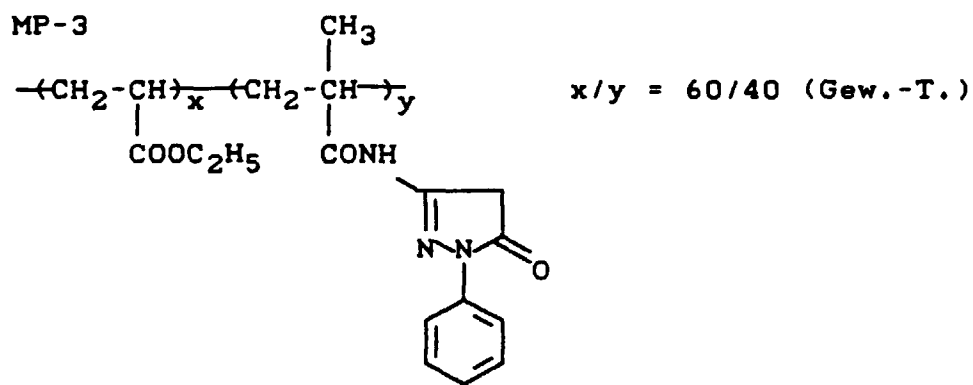
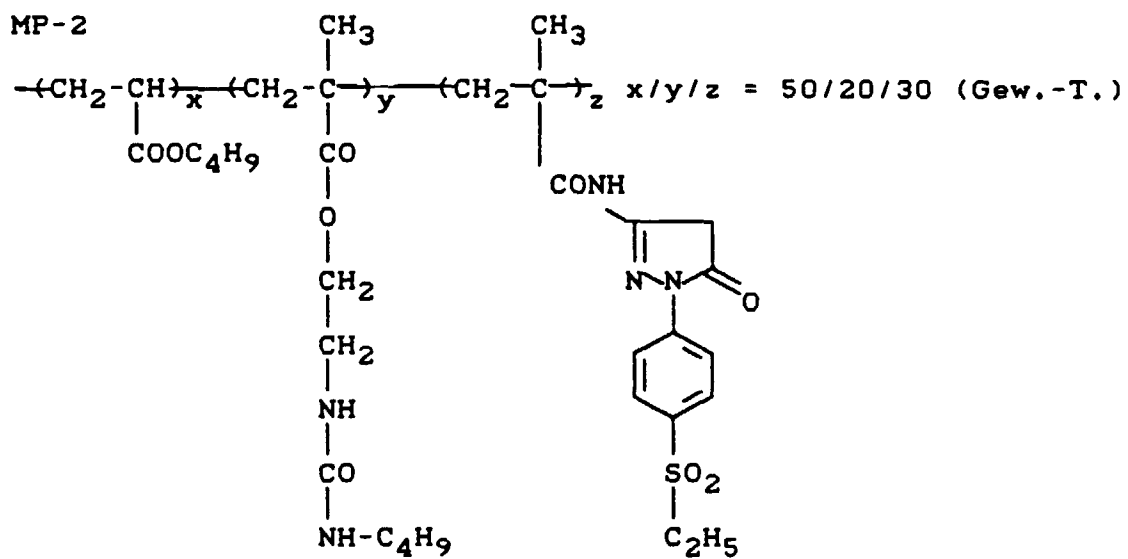
## CP-3



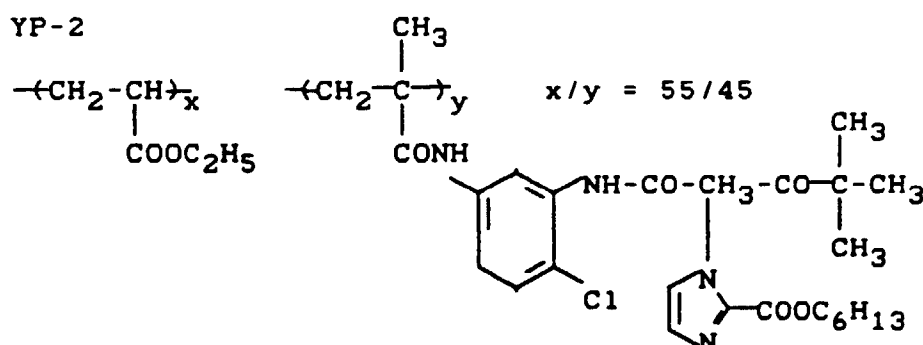
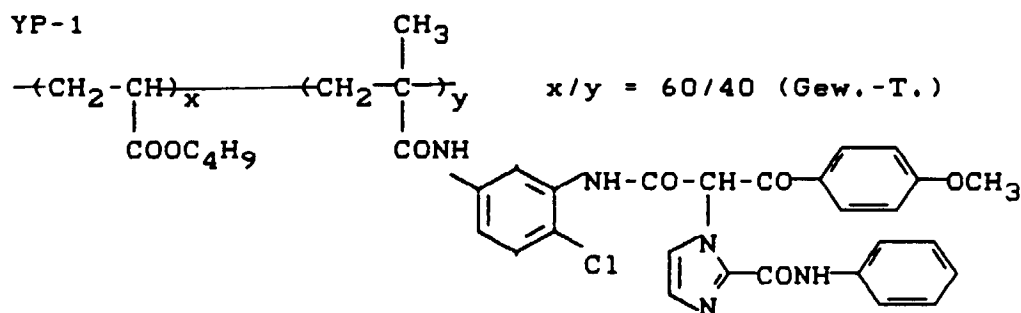
## Polymere Magentakuppler

## MP-1





## Polymere Gelbkuppler

Verdicker :

Die erfindungsgemäß verwendeten polymeren viskositätserhöhenden Mittel (Verdicker) haben als 0,5 Gew.-%ige wäßrige Lösung bei 25°C eine scheinbare Viskosität von 2 bis 200 mPa.s bei  $D = 100 \text{ s}^{-1}$ , vorzugsweise 10 bis 80 mPa.s bei  $D = 100 \text{ s}^{-1}$ , wobei die scheinbare Viskosität in einem Rotationsviskosimeter der Firma Contraves, Zürich (Rheomat 30) mit verschiedenen Drehzahlen, die einer Schergeschwindigkeit von  $D = 100 \text{ s}^{-1}$  bzw.  $D = 1000 \text{ s}^{-1}$  entsprechen, gemessen wird. Geeignete Verdicker haben eine Null-Viskosität (extrapoliert für  $D = 0$ ) von 2 bis 100 000, vorzugsweise 20 bis 20 000 mPa.s und einen Ostwald-Index (O.I.) von 0,25 bis 1,00, vorzugsweise von 0,35 bis 0,90, wobei der Ostwald-Index als Maß für die Strukturviskosität (Pseudoplastizität) nach der Formel

$$\text{O.I.} = 1 - \log \frac{\text{Viskosität bei } D = 100 \cdot \text{s}^{-1}}{\text{Viskosität bei } D = 1000 \text{ s}^{-1}}$$

berechnet wird.

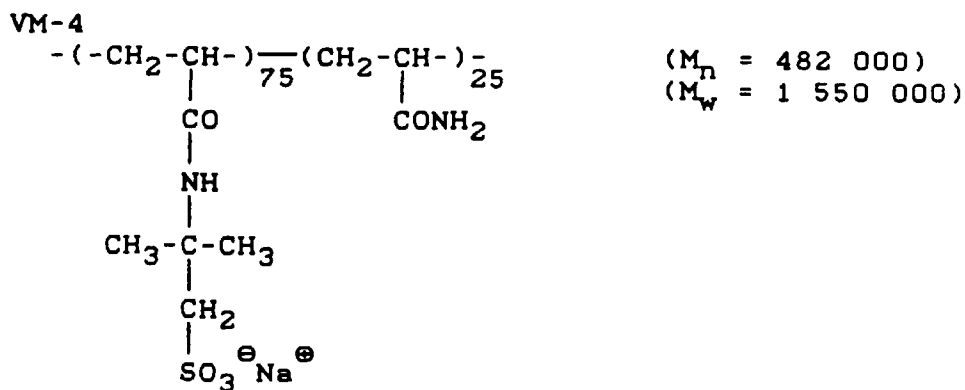
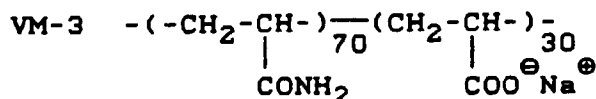
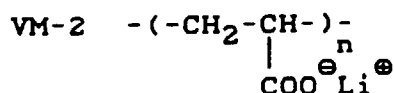
Viskositätserhöhende Mittel, die diesen Anforderungen nicht genügen, sind wegen Herabsetzung der Härtungsaktivität, ungenügender Viskositätserhöhung oder Verschlechterung der Oberflächeneigenschaften des fertigen Materials, wie beispielsweise Naßkratzfestigkeit und Schmutzannahme, nicht geeignet. Geeignete viskositätserhöhende Mittel, die den vorstehenden Anforderungen genügen, gehören zu den hochmolekularen Naturprodukten oder zu den hochmolekularen halb- oder vollsynthetischen Produkten. Beispiele sind Homo- oder Copolymerisate aus Ethylensulfonsäure, Fumarsäure, Monomethylfumarat, Monoethylfumarat, 3-Acrylamido-3-methylbuttersäure, Monomethylitaconat, Bis-(3-sulfopropyl)-itaconat, Itaconsäure, Maleinsäure, Mesaconsäure,  $\alpha$ -Methylenglutarsäure, 2-Acryloyloxyethylsulfonsäure, 2-Methacryloyloxyethylsulfonsäure, Monoamidomaleinsäure, Crotonsäure, 3-Acrylamidopropan-1-sulfonsäure, N-(n- und p-Vinylbenzyl)-iminodiessigsäure, 2-Methacryloyloxyethyl-1-sulfonsäure, o- und p-Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphenylmethansulfonsäure, 3-Methacryloyloxypropan-1-sulfonsäure, 3-Methacryloyloxypropan-1-methyl-1-sulfonsäure, 4-Methacryloyloxybutan-1-sulfonsäure, 2-Methacryloyloxyethyl-1-sulfonsäure, 3-Acryloyloxypropan-1-sulfonsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-Methylacrylamid, 2-Ureidoethylvinylether, N-Isopropylmethacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, Aconitsäure, 2-Ethoxycarbonylallylsulfonsäure, 4-Acryloyloxybutan-1-sulfonsäure, 3-Acryloyloxy-



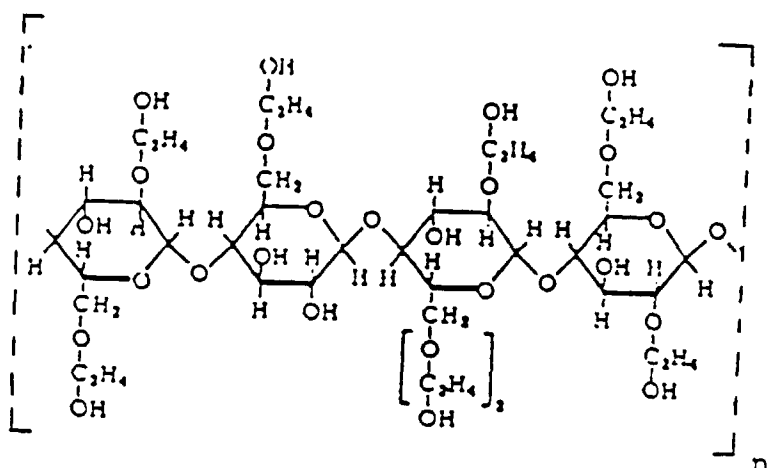
1-methylpropan-1-sulfonsäure, Acrylsäure, Citraconsäure, 3-Allyloxy-2-hydroxypropansulfonsäure,  $\alpha$ -Chloracrylsäure, 3-Acryloyloxypropionsäure, Acrylamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, N-Isopropylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, Methacrylamid, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureimid, 2-Hydroxyethylmethacrylat, N-Methylolmaleinimid, Methacryloylharnstoff, N-(2-Hydroxypropyl)-methacrylamid, N-Vinylsuccinimid, 2-Hydroxypropylmethacrylat, N-Vinyl-2-pyrrolidon.

Weitere Beispiele für geeignete Verdicker sind Polyvinylalkohol, Polyvinylalkoholpfropfpolymeren z.B. mit Acrylsäure, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Celluloseether und Cellulosesulfat, Gelatinederivate, Gelatinepfropfpolymerisate, Polyethylenoxide, Polysaccharide wie Pectine, Alginsäure und Alginsäurederivate, Carraghenane, Agardervative, Guardervative, Xanthan und Xanthanderivate und Polydextrane. Besonders bevorzugt sind Polyacrylamid, Poly-methacrylsäure- und Polyacrylsäuresalze, Copolymerisate aus Acrylamid und Methacrylsäure- bzw. Acrylsäuresalzen, Copolymere aus 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäuren und deren Salzen, Polyvinylalkohol, Alginat, Carraghenan, Xanthan und Polydextrane.

Beispiele für besonders geeignete polymere Viskositätserhöhende Mittel (Verdicker) sind:

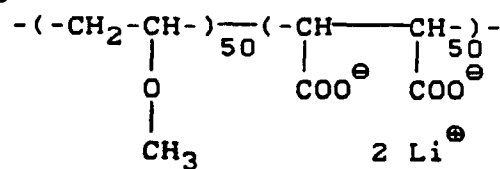


VM-5

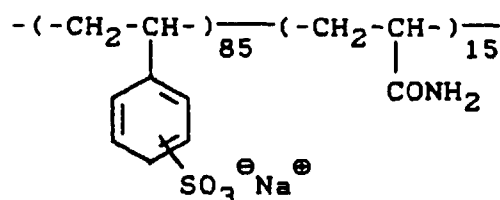


Hydroxyethylcellulose

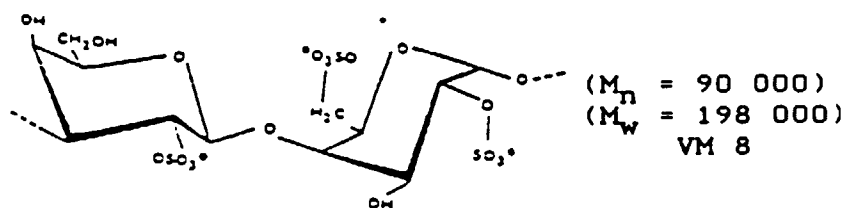
VM-6



VM-7

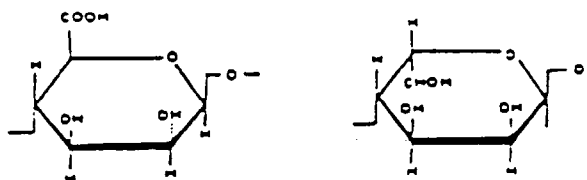


VM-8



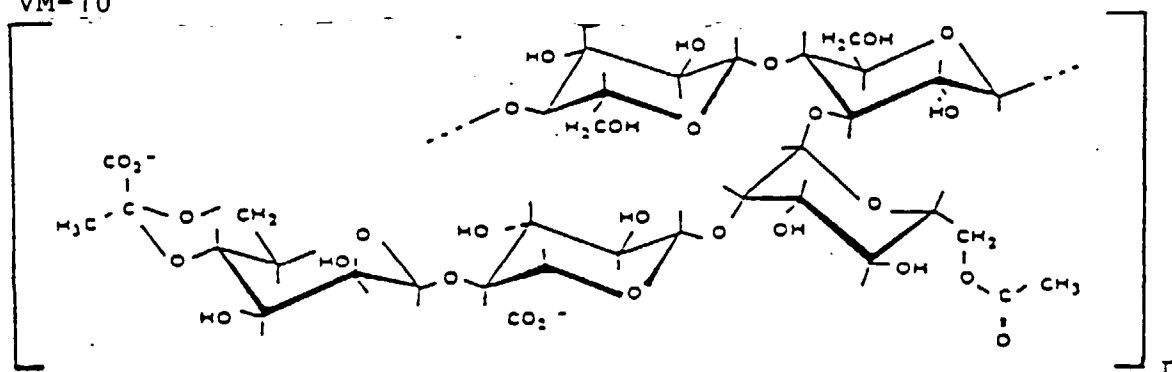
Carraghenan (idealisierte Formel)

VM-9



Alginat (idealisierte Formel)

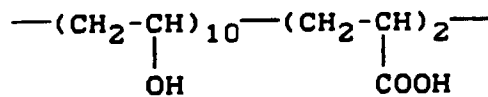
VM-10



Xanthan (idealisierte Formel) VM-10

VM-11 Polydextran/Polyacrylsäure-Pfropfpolymer ( $M_n$  40 000)

VM-12



(Pfropfcopolymer Acrylsäure auf Polyvinylalkohol)

**Tabelle 1****Meßwerte: 0,5 gew.-%ige Lösung in Wasser; T = 25°C**

viskositätserhöhende Mittel	Viskosität bei D = 100 s <sup>-1</sup>	Null-Viskosität	Ostwald-Index
VM-1	49	1750	0,51
VM-2	12	18	0,79
VM-3	88	9000	0,39
VM-4	43	200	0,60
VM-5	25	28	0,85
VM-6	15	24	0,82
VM-7	50	240	0,58
VM-8	22	25	0,80
VM-9	30	28	0,82
VM-10	42	20 000	0,38
VM-11	5	5,5	0,93
VM-12	4,2	4,5	0,92

Um einen einwandfreien Verlauf der Gießlösung, die das viskositätserhöhende Mittel enthält, zu gewährleisten, werden zweckmäßigerweise oberflächenaktive Mittel zugesetzt, Beispiele für geeignete oberflächenaktive Mittel sind:

Alkylester von Zucker; anionische oberflächenaktive Mittel, die saure Gruppen enthalten, z.B. eine Carboxygruppe, eine Sulfogruppe, eine Phosphogruppe, eine Sulfatgruppe und eine Phosphatgruppe, z.B. Alkylcarbonsäuresalze, Alkylsulfonsäuresalze, Alkylbenzolsulfonsäuresalze, Alkyl-naphthalin-sulfonsäuresalze, Alkylsulfate, Alkylphosphate, N-Acyl-N-alkylaurine, Sulfosuccinate, Sulfoalkylpolyoxyethylen-alkylphenylether und Polyoxyethylenalkylphosphate; amphotere oberflächenaktive Mittel, wie Aminosäuren, Aminoalkylsulfonsäuren, Aminoalkylsulfate oder -phosphate, Alkylbetaine und Aminoxide; und kationische oberflächenaktive Mittel, wie Alkylaminsalze, aliphatische oder aromati-

sche quaternäre Ammoniumsalze, heterocyclische quaternäre Ammoniumsalze, z.B. Pyridinium- und Imidazoliumverbindungen und aliphatische oder heterocyclische oberflächenaktive Phosphonium- oder Sulfonium-Salze. Zusätzlich können fluorierte oberflächenaktive Mittel verwendet werden.

Von diesen oberflächenaktiven Mitteln sind insbesondere anionische oberflächenaktive Mittel mit einer Sulfogruppe und fluorierte oberflächenaktive Mittel bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verdicker werden den die polymeren Farbkuppler enthaltenden vergleichsweise gelatinearmen Gießlösungen in Mengen von 2,5 - 50 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des polymeren Kuppler zugesetzt. Auf diese Weise lassen sich trotz des geringen Gelatinegehaltes einwandfreie Schichten herstellen. Dies wiederum ermöglicht es unter Verwendung von Latexkupplern eine bestimmte gewünschte maximale Farbdichte mit dünneren Schichten zu erreichen, was sich insgesamt auf die Schärfe des fotografischen Aufzeichnungsmaterials vorteilhaft auswirkt. Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial eine Gesamttrockenschichtdicke (ohne Schichtträger) von weniger als 20 µm auf.

Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier.

Geeignete Träger zur Herstellung farbfotografischer Materialien sind z.B. Filme und Folien von halbsynthetischen und synthetischen Polymeren, wie Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat und Polycarbonat und mit einer Barytschicht oder α-Olefinpolymerschicht (z.B. Polyethylen) laminiertes Papier. Diese Träger können mit Farbstoffen und Pigmenten, beispielsweise Titandioxid, gefärbt sein. Sie können auch zum Zwecke der Abschirmung von Licht schwarz gefärbt sein. Die Oberfläche des Trägers wird im allgemeinen einer Behandlung unterzogen, um die Adhäsion der fotografischen Emulsionsschicht zu verbessern, beispielsweise einer Corona-Entladung mit nachfolgendem Antrag einer Substratschicht.

Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörnchen und Farbkuppler.

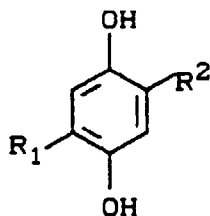
Jede der lichtempfindlichen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Dabei sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger häufig näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet.

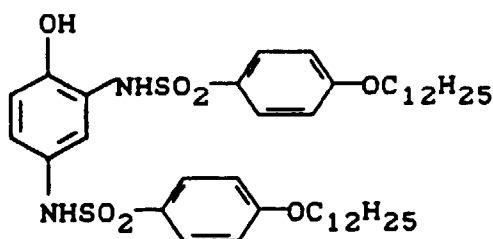
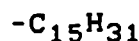
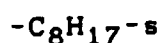
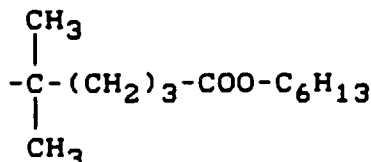
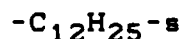
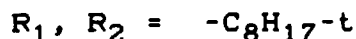
Bei geeignet geringer Eigenempfindlichkeit der grün-bzw. rotempfindlichen Schichten kann man unter Verzicht auf die Gelbfilterschicht andere Schichtanordnungen wählen, bei denen auf den Träger z.B. die blauempfindlichen, dann die rotempfindlichen und schließlich die grünempfindlichen Schichten folgen.

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

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

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind:





Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Spektralempfindlichkeit vor, so können sich diese hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft unterscheiden. Im allgemeinen wird eine Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit vom Träger entfernter angeordnet sein als eine Teilschicht mit geringerer Empfindlichkeit. Teilschichten gleicher Spektralempfindlichkeit können zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z.B. durch Schichten einer anderen Spektralempfindlichkeit getrennt sein. So können z.B. alle hochempfindlichen und alle niedrigempfindlichen Schichten jeweils zu einem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A-19 58 709, DE-A-25 30 645, DE-A-26 22 922). Mindestens eine Schicht oder Teilschicht weist die erfindungsgemäßen Merkmale auf, d.h. sie enthält außer lichtempfindlichem Silberhalogenid einen Latexkuppler, Gelatine in einer Menge von nicht mehr als 40 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 30 Gew.-% und einen Verdicker in einer Menge von 2,5 bis 50 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Latexkuppler.

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid kann als Halogenid Chlorid, Bromid oder Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 15 mol-% aus Iodid, zu 0 bis 100 mol-% aus Chlorid und zu 0 bis 100 mol-% aus Bromid bestehen. Im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrfilmen werden üblicherweise Silberbromidioidemulsionen, im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrpapier üblicherweise Silberchloridbromidemulsionen mit hohem Chloridanteil bis zu reinen Silberchloridemulsionen verwendet. Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt wenigstens 5:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke wesentlich größer als 5:1 ist, z.B. 12:1 bis 30:1.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 µm und 2,0 µm, die Korngrößenverteilung kann sowohl homo-

als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als  $\pm 30\%$  von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenztriazolat oder Silberbehenat.

Es können zwei oder mehrere Arten von Silberhalogenidemulsionen, die getrennt hergestellt werden, als Mischung verwendet werden.

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

Dabei kann die chemische Sensibilisierung unter Zusatz von Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur und/oder Verbindungen der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems (z.B. Gold, Platin, Palladium, Iridium) erfolgen, weiterhin können Thiocyanatverbindungen, oberflächenaktive Verbindungen, wie Thioether, heterocyclische Stickstoffverbindungen (z.B. Imidazole, Azaindene) oder auch spektrale Sensibilisatoren (beschrieben z.B. bei F. Hamer "The Cyanine Dyes and Related Compounds", 1964, bzw. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 18, S. 431 ff. und Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel III) zugegeben werden. Ersatzweise oder zusätzlich kann eine Reduktionssensibilisierung unter Zugabe von Reduktionsmitteln (Zinn-II-Salze, Amine, Hydrazinderivate, Aminoborane, Silane, Formamidinsulfinsäure) durch Wasserstoff, durch niedrigen pAg (z.B. kleiner 5) und/oder hohen pH (z.B. über 8) durchgeführt werden.

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

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), S. 2-58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, gegebenenfalls substituierte Benztriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z.B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel VI, veröffentlicht.

Die Stabilisatoren können den Silberhalogenidemulsionen vor, während oder nach deren Reifung zugesetzt werden. Selbstverständlich kann man die Verbindungen auch anderen fotografischen Schichten, die einer Halogensilberschicht zugeordnet sind, zusetzen.

Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Verbindungen eingesetzt werden.

Die fotografischen Emulsionsschichten oder andere hydrophile Kolloidschichten des erfindungsgemäß hergestellten lichtempfindlichen Materials können oberflächenaktive Mittel für verschiedene Zwecke enthalten, wie Überzugshilfen, zur Verhinderung der elektrischen Aufladung, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften, zum Emulgieren der Dispersion, zur Verhinderung der Adhäsion und zur Verbesserung der fotografischen Charakteristika (z.B. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.). Neben natürlichen oberflächenaktiven Verbindungen, z.B. Saponin, finden hauptsächlich synthetische oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) Verwendung: nicht-ionische Tenside, z.B. Alkylenoxidverbindungen, Glycerinverbindungen oder Glycidolverbindungen, kationische Tenside, z.B. höhere Alkylamine, quartäre Ammoniumsalze, Pyridinverbindungen und andere heterocyclische Verbindungen, Sulfoniumverbindungen oder Phosphoniumverbindungen, anionische Tenside, enthaltend eine Säuregruppe, z.B. Carbonsäure-, Sulfonsäure-, eine Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische Tenside, z.B. Aminosäure- und Aminosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- oder Phosphorsäureester eines Aminoalkohols.

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

Eine Übersicht über die als Spektralsensibilisatoren geeigneten Polymethinfarbstoffe, deren geeignete Kombinationen und supersensibilisierend wirkenden Kombinationen enthält Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel IV.

Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromiden.

Den unterschiedlich sensibilisierten Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten Schicht befinden können. Gewöhnlich werden den rot empfindlichen Schichten Blaugrünkuppler, den grün empfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blau empfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder  $\alpha$ -Naphtholtyp.

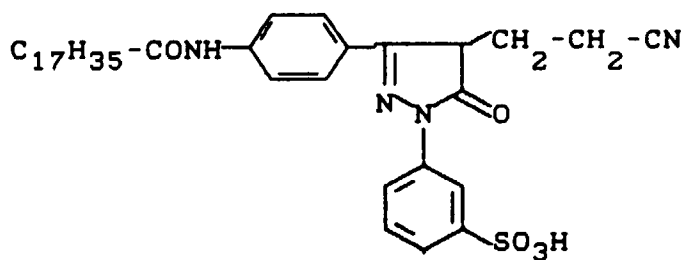
Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, beispielsweise 3-Acylaminopyrazolone oder 3-Anilino-pyrazolone des Indazolons oder der Pyrazoloazole.

Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des  $\alpha$ -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind  $\alpha$ -Benzoylacetanilidkuppler und  $\alpha$ -Pivaloylacetanilidkuppler.

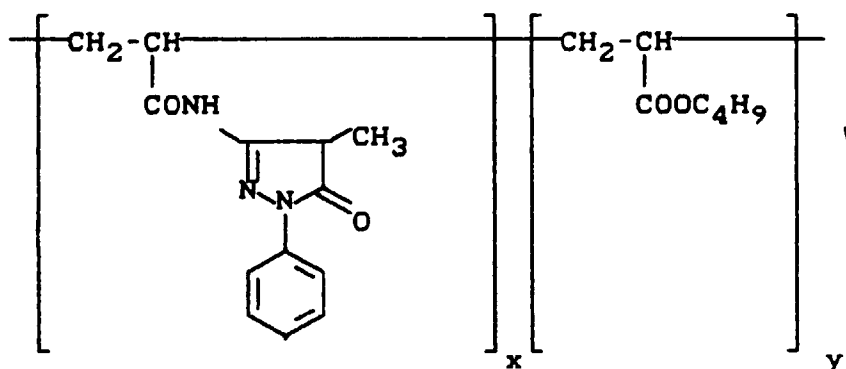
Das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial kann außer den erfindungsgemäß verwendeten polymeren Farbkupplern (Latexkuppler) auch niedermolekulare Farbkuppler enthalten und zwar sowohl in der Schicht, die den Latexkuppler enthält, als auch in anderen Schichten.

Bei den Latexkupplern wie auch bei den niedermolekularen Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind solche zu rechnen, die farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler), und die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbreaktwickleroxida-tionsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbreaktwickleroxida-tionsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z. B. DE-A-27 03 145, DE-A-28 55 697, DE-A-31 05 026, DE-A-33 19 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwicklungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR-bzw. FAR-Kuppler.

Beispiele für Weißkuppler sind:

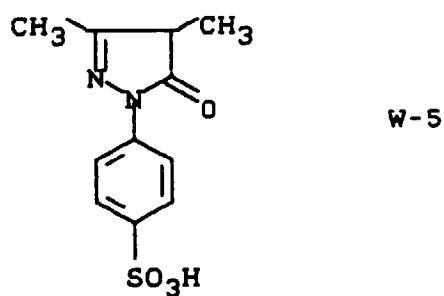
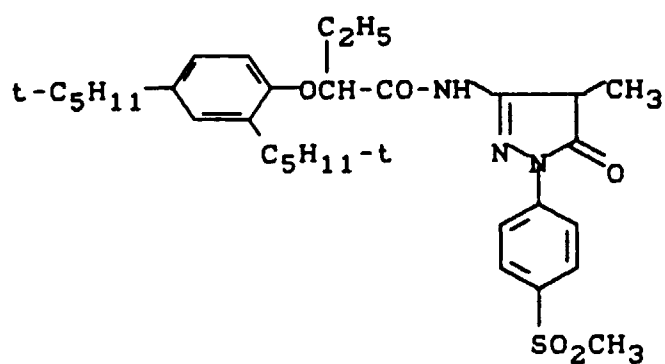
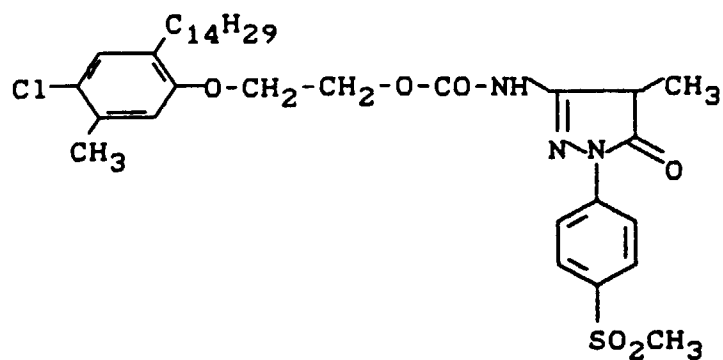


W-1

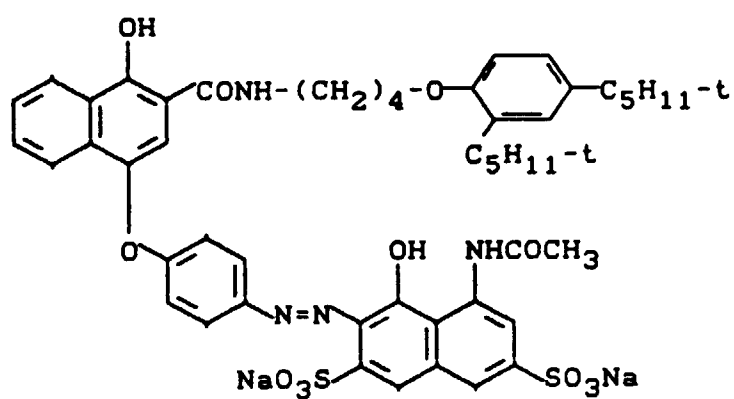


W-2





Beispiele für Maskenkuppler sind





15



25



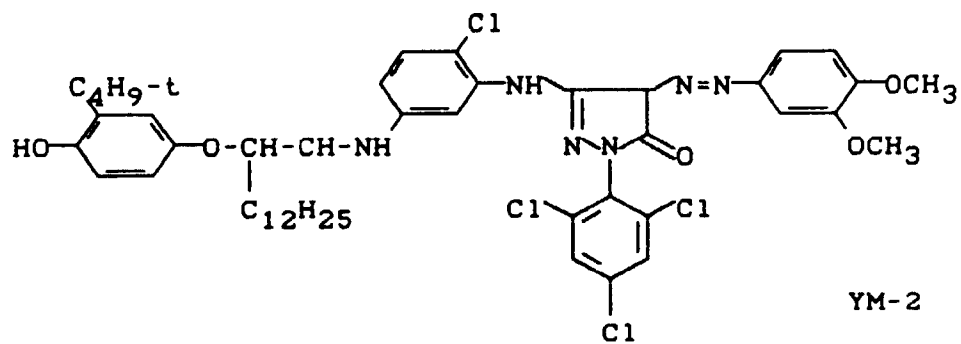
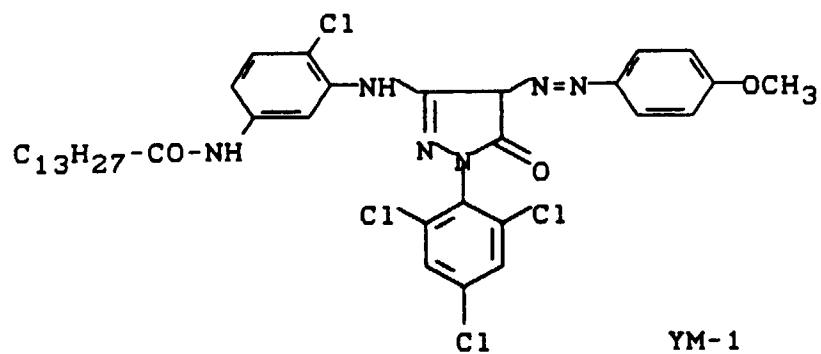
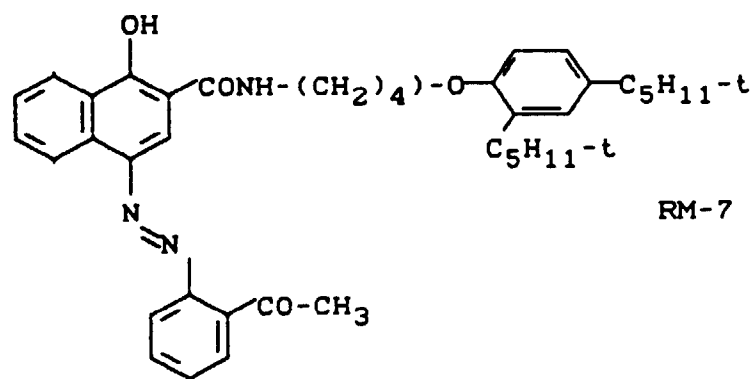
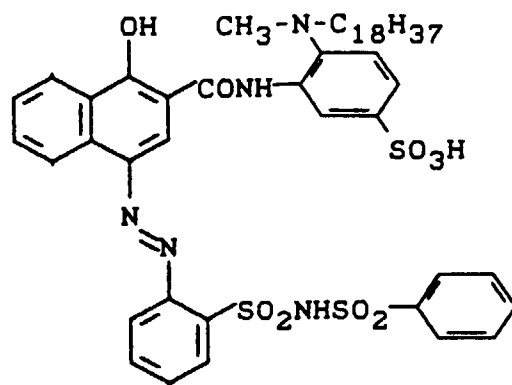
35

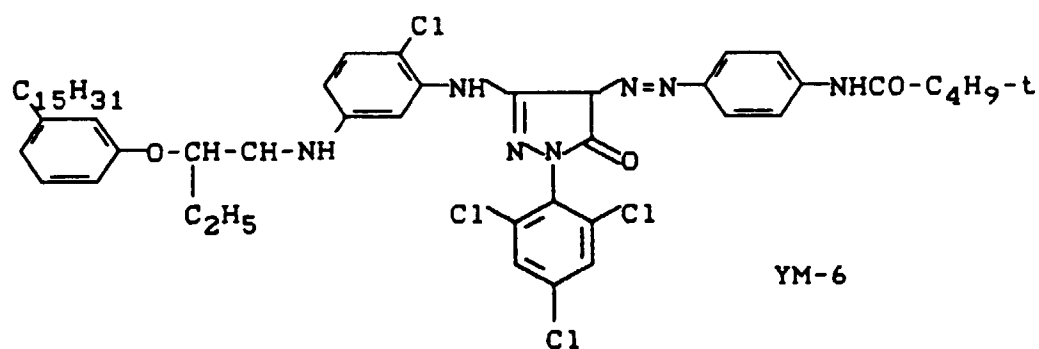
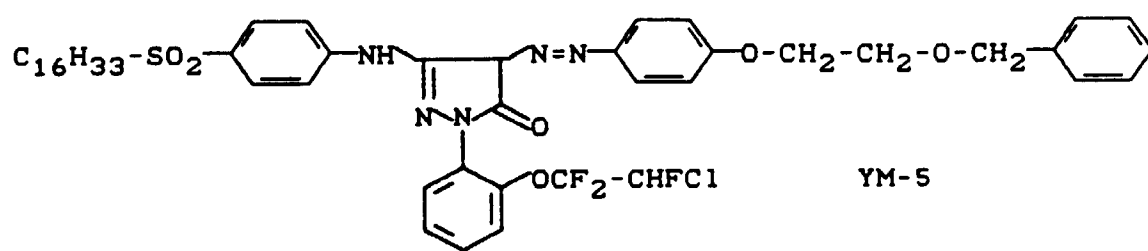
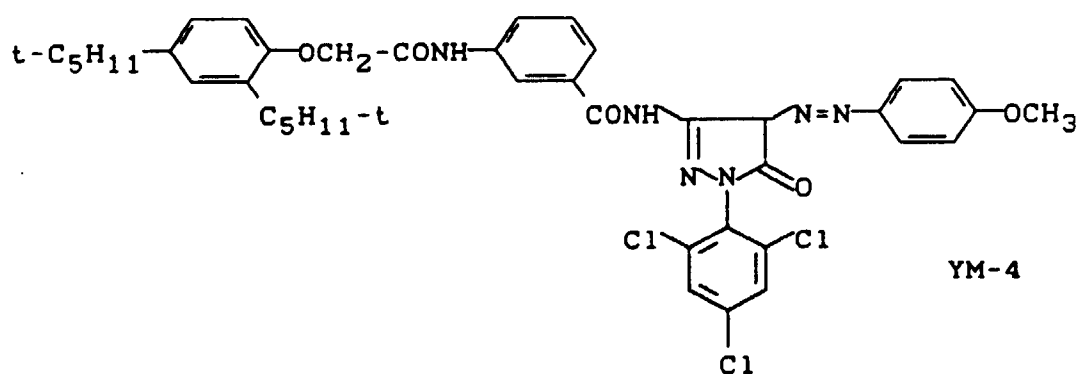
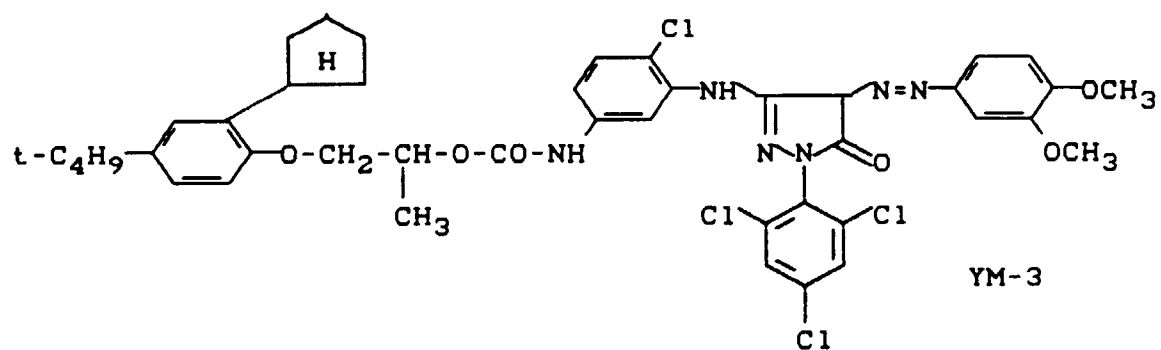


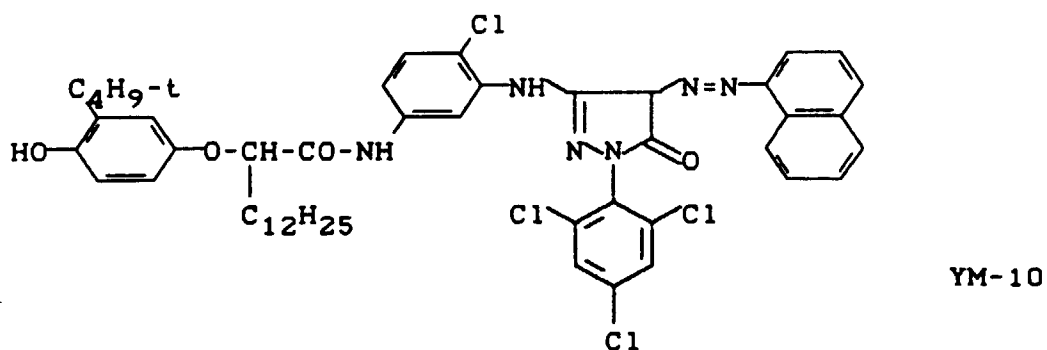
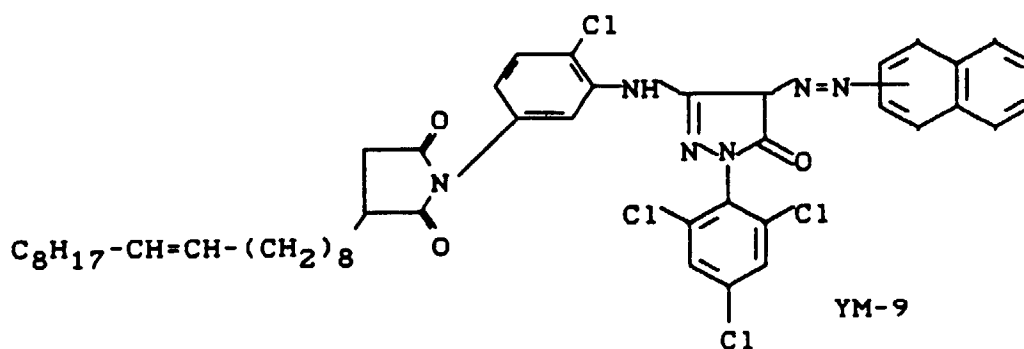
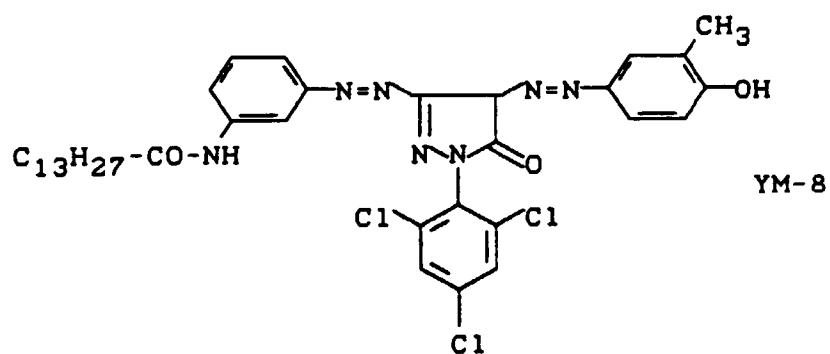
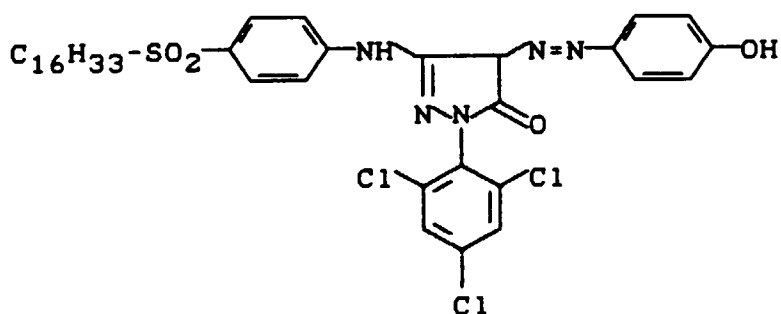
45

50

55







DIR-Kuppler, die Entwicklungsinhibitoren vom Azoltyp, z.B. Triazole und Benzotriazole freisetzen, sind in DE-A-24 14 006, 26 10 546, 26 59 417, 27 54 281, 28 42 063, 36 26 219, 36 30 564, 36 36 824, 36 44 416 beschrieben. Weitere Vorteile für die Farbwiedergabe, d.h. Farbtrennung und Farbreinheit, und für die Detailwiedergabe, d.h. Schärfe

und Körnigkeit, sind mit solchen DIR-Kupplern zu erzielen, die z.B. den Entwicklungsinhibitor nicht unmittelbar als Folge der Kupplung mit einem oxidierten Farbentwickler abspalten, sondern erst nach einer weiteren Folgereaktion, die beispielsweise mit einer Zeitsteuergruppe erreicht wird. Beispiele dafür sind in DE-A-28 55 697, 32 99 671, 38 18 231, 35 18 797, in EP-A-0 157 146 und 0 204 175, in US-A-4 146 396 und 4 438 393 sowie in GB-A-2 072 363 beschrieben.

DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor freisetzen, der im Entwicklerbad zu im wesentlichen fotografisch unwirksamen Produkten zersetzt wird, sind beispielsweise in DE-A-32 09 486 und in EP-A-0 167 168 und 0 219 713 beschrieben. Mit dieser Maßnahme wird eine störungsfreie Entwicklung und Verarbeitungskonstanz erreicht.

Bei Einsatz von DIR-Kupplern, insbesondere von solchen, die einen gut diffundierbaren Entwicklungsinhibitor abspalten, lassen sich durch geeignete Maßnahmen bei der optischen Sensibilisierung Verbesserungen der Farbwiedergabe, z.B. eine differenziertere Farbwiedergabe, erzielen, wie beispielsweise in EP-A-0 115 304, 0 167 173, GB-A-2 165 058, DE-A-37 00 419 und US-A-4 707 436 beschrieben.

Die DIR-Kuppler können in einem mehrschichtigen fotografischen Material den unterschiedlichsten Schichten zugesetzt werden, z.B. auch lichtunempfindlichen oder Zwischenschichten. Vorzugsweise werden sie jedoch den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten zugesetzt, wobei die charakteristischen Eigenschaften der Silberhalogenidemulsion, z.B. deren Iodidgehalt, die Struktur der Silberhalogenidkörner oder deren Korngrößenverteilung von Einfluß auf die erzielten fotografischen Eigenschaften sind. Der Einfluß der freigesetzten Inhibitoren kann beispielsweise durch den Einbau einer Inhibitorfängerachicht gemäß DE-A-24 31 223 begrenzt werden. Aus Gründen der Reaktivität oder Stabilität kann es vorteilhaft sein, einen DIR-Kuppler einzusetzen, der in der jeweiligen Schicht, in der er eingebracht ist, eine von der in dieser Schicht zu erzeugenden Farbe abweichende Farbe bei der Kupplung bildet.

Zur Steigerung der Empfindlichkeit, des Kontrastes und der maximalen Dichte können vor allem DAR- bzw. FAR-Kuppler eingesetzt werden, die einen Entwicklungsbeschleuniger oder ein Schleiermittel abspalten. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise in DE-A-25 34 466, 32 09 110, 33 33 355, 34 10 616, 34 29 545, 34 41 823, in EP-A-0 089 834; 0 110 511, 0 118 087, 0 147 765 und in US-A-4 618 572 und 4 656 123 beschrieben.

Als Beispiel für den Einsatz von BAR-Kuppler (Bleach Accelerator Releasing Coupler) wird auf EP-A-193 389 verwiesen.

Es kann vorteilhaft sein, die Wirkung einer aus einem Kuppler abgespaltenen fotografisch wirksamen Gruppe dadurch zu modifizieren, daß eine intermolekulare Reaktion dieser Gruppe nach ihrer Freisetzung mit einer anderen Gruppe gemäß DE-A-35 06 805 eintritt.

Da bei den DIR-, DAR- bzw. FAR-Kupplern hauptsächlich die Wirksamkeit des bei der Kupplung freigesetzten Restes erwünscht ist und es weniger auf die farbbildenden Eigenschaften dieser Kuppler ankommt, sind auch solche DIR-, DAR- bzw. FAR-Kuppler geeignet, die bei der Kupplung im wesentlichen farblose Produkte ergeben (DE-A-15 47 640).

Der abspaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbentwickleroxidsprodukten Kupplungsprodukte erhalten werden, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen (US-A-4 420 556).

Das Material kann weiterhin von Kupplern verschiedene Verbindungen enthalten, die beispielsweise einen Entwicklungsinhibitor, einen Entwicklungsbeschleuniger, einen Bleichbeschleuniger, einen Entwickler, ein Silberhalogenidlösungsmittel, ein Schleiermittel oder ein Antischleiermittel in Freiheit setzen können, beispielsweise sogenannte DIR-Hydrochinone und andere Verbindungen, wie sie beispielsweise in US-A-4 636 546, 4 345 024, 4 684 604 und in DE-A-31 45 640, 25 15 213, 24 47 079 und in EP-A-198 438 beschrieben sind. Diese Verbindungen erfüllen die gleiche Funktion wie die DIR-, DAR- oder FAR-Kuppler, außer daß sie keine Kupplungsprodukte bilden.

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogenidemulsionschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine Emulsion hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittels hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

Methoden zum Einbringen von in Wasser im wesentlichen unlöslichen Verbindungen durch Mahlverfahren sind beispielsweise in DE-A-26 09 741 und DE-A-26 09 742 beschrieben.

Hydrophobe Verbindungen können auch unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, sogenannten Ölbildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise in US-A-2 322 027, US-A-2 801 170, US-A-2 801 171 und EP-A-0 043 037 beschrieben.

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

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-25 41 230, DE-A-25 41 274, DE-A-28 35 856, EP-A-0 014 921, EP-A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113.

Die diffusionsfeste Einlagerung anionischer wasserlöslicher Verbindungen (z.B. von Farbstoffen) kann auch mit

Hilfe von kationischen Polymeren, sogenannten Beizenpolymeren erfolgen.

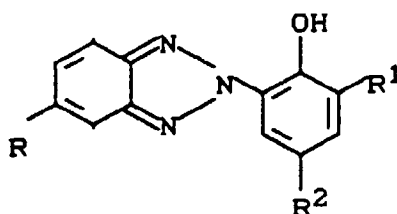
Geeignete Ölbildner sind z.B. Phthalsäurealkylester, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoesäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderivate und Kohlenwasserstoffe.

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

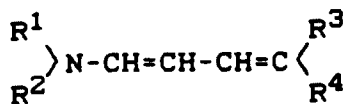
Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien,  $D_{Min}$ -Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilisierung sowie zur Verringerung des Farbschleiers,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

UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A-3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A-3 314 794 und 3 352 681), Benzophenonverbindungen (JP-A-2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A-3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A-4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A-3 700 455).

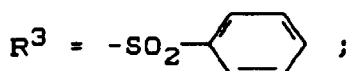
Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind



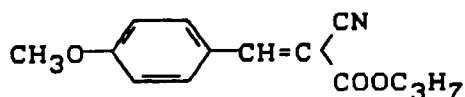
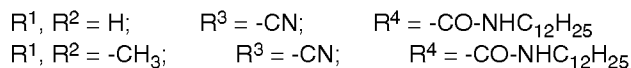
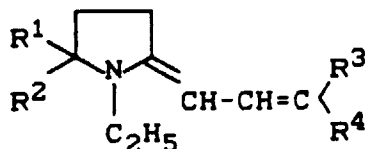
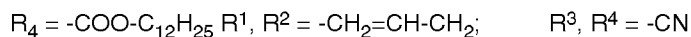
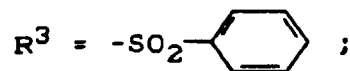
$R, R^1 = H; \quad R^2 = -C_4H_9-t$   
 $R = H; \quad R^1, R^2 = -C_4H_9-t$   
 $R = H; \quad R^1, R^2 = -C_5H_{11}-t$   
 $R = H; \quad R^1 = -C_4H_9-s; \quad R^2 = -C_4H_9-t$   
 $R = Cl; \quad R^1 = -C_4H_9-t; \quad R^2 = -C_4H_9-s$   
 $R = Cl; \quad R^1, R^2 = -C_4H_9-t$   
 $R = Cl; \quad R^1 = -C_4H_9-t; \quad R^2 = -CH_2-CH_2-COOC_8H_{17}$   
 $R = H; \quad R = -C_{12}H_{25}-i; \quad R^2 = -CH_3$   
 $R, R^1, R^2 = -C_4H_9-t$



$R^1, R^2 = -C_6H_{13}-n; \quad R^3, R^4 = -CN \quad R^1, R^2 = -C_2H_5;$



$R^4 = -CO-OC_8H_{17} \quad R^1, R^2 = -C_2H_5;$



Es können auch ultraviolett absorbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des  $\alpha$ -Naphtholtyps) und ultraviolett absorbierende Polymere verwendet werden. Diese Ultraviolett absorbentien können durch Beizen in einer speziellen Schicht fixiert sein.

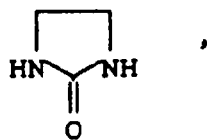
Für sichtbares Licht geeignete Filterfarbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azofarbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

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

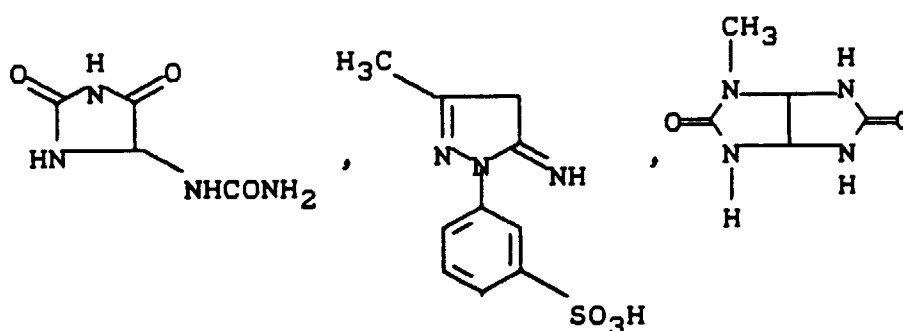
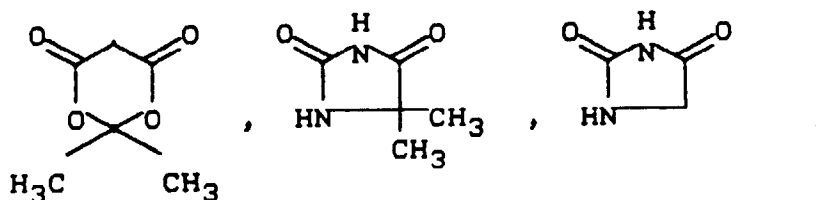
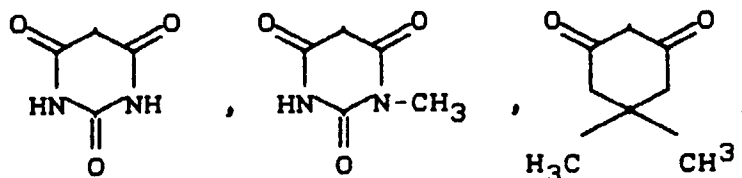
Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung die vom Träger am weitesten entfernte Schicht darstellen, können fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer Natur enthalten, z.B. als Matierungsmittel oder als Abstandshalter (DE-A-33 31 542, DE-A-34 24 893, Research Disclosure 17 643, (Dez. 1978), Kapitel XVI).

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

Geeignete Formalinfänger sind z.B.  
 $\text{H}_2\text{N}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CONH}_2$ ,



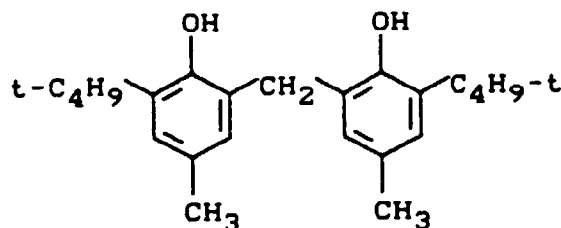


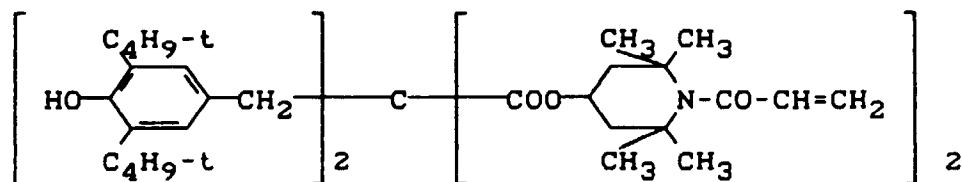
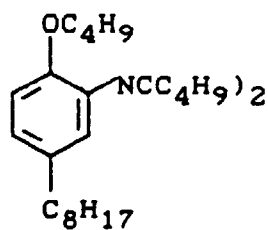
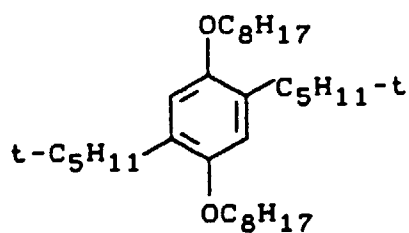
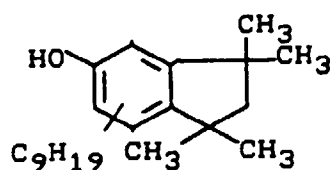
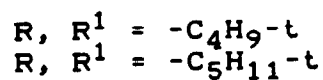
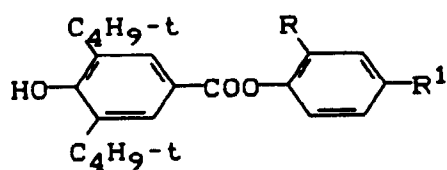
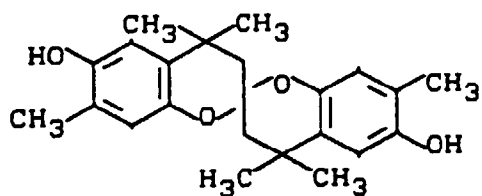
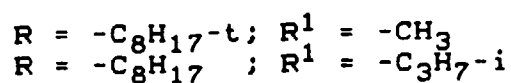
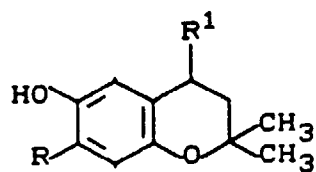


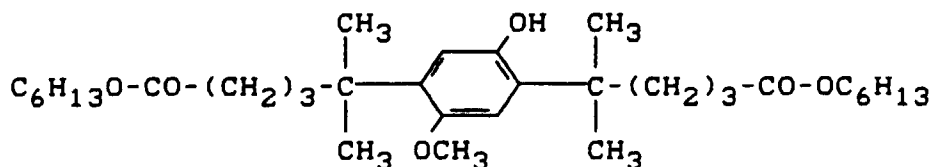
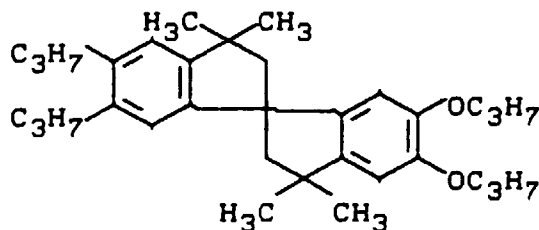
Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers (Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane,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

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

Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind:







sowie die als EOP-Fänger aufgeführten Verbindungen.

Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete Härtungsmittel sind z.B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Diacetyl, Cyclopentadion und ähnliche Ketonverbindungen, Bis-(2-chlorethylharnstoff), 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten (US-A-3 288 775, US-A-2 732 303, GB-A-974 723 und GB-A-1 167 207), Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-di-acryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A-3 635 718, US-A-3 232 763 und GB-A-994 869); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen (US-A-2 732 316 und US-A-2 586 168); Isocyanate (US-A-3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A-3 017 280 und US-A-2 983 611); Säurederivate (US-A-2 725 294 und US-A-2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A-3 100 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A-22 25 230 und DE-A-24 39 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A-24 08 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A-113 929/83); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A-43353/81); N-Sulfonyloximido-Verbindungen (US-A-4 111 926), Dihydrochinolinverbindungen (US-A-4 013 468), 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze (JP-A-110 762/81), Formamidiniumsalze (EP-A-0 162 308), Verbindungen mit zwei oder mehr N-Acyloximino-Gruppen (US-A-4 052 373), Epoxyverbindungen (US-A-3 091 537), Verbindungen vom Isoxazoltyp (US-A-3 321 313 und US-A-3 543 292); Halogencarboxyaldehyde, wie Mucochlorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

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

Unter den aufgeführten Klassen gibt es langsam wirkende und schnell wirkende Härtungsmittel sowie sogenannte Soforthärter, die besonders vorteilhaft sind. Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beugß, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci. Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

Bei diesen mit Gelatine sehr schnell reagierenden Härtungsmitteln handelt es sich z.B. um Carbamoylpyridiniumsalze, die mit freien Carboxylgruppen der Gelatine zu reagieren vermögen, so daß letztere mit freien Aminogruppen der Gelatine unter Ausbildung von Peptidbindungen und Vernetzung der Gelatine reagieren.

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

Farbfotografische Negativmaterialien werden üblicherweise durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Wässern oder durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Stabilisieren ohne nachfolgende Wässerung verarbeitet, wobei Bleichen und Fixieren zu einem Verarbeitungsschritt zusammengefaßt sein können. Als Farbentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklerverbindungen sind aro-

5 matische, mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-methansulfonamidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-hydroxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) und G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

Nach der Farbentwicklung kann ein saures Stopppbad oder eine Wässerung folgen.

10 Üblicherweise wird das Material unmittelbar nach der Farbentwicklung gebleicht und fixiert. Als Bleichmittel können z.B. Fe(III)-Salze und Fe(III)-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen-(III)-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z.B. Wasserstoffperoxid.

15 Auf das Bleichfixierbad oder Fixierbad folgt meist eine Wässerung, die als Gegenstromwässerung ausgeführt ist oder aus mehreren Tanks mit eigener Wasserzufuhr besteht.

Günstige Ergebnisse können bei Verwendung eines darauf folgenden Schlußbades, das keinen oder nur wenig Formaldehyd enthält, erhalten werden.

Die Wässerung kann aber durch ein Stabilisierbad vollständig ersetzt werden, das üblicherweise im Gegenstrom geführt wird. Dieses Stabilisierbad übernimmt bei Formaldehydzusatz auch die Funktion eines Schlußbades.

20 Bei Farbumkehrmaterialien erfolgt zunächst eine Entwicklung mit einem Schwarz-Weiß-Entwickler, dessen Oxidationsprodukt nicht zur Reaktion mit den Farbkupplern befähigt ist. Es schließt sich eine diffuse Zweitbelichtung und dann Entwicklung mit einem Farbentwickler, Bleichen und Fixieren an.

#### Beispiel 1

25 Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Colornegativfarbentwicklung wurde hergestellt (Schichtaufbau 1 A - Vergleich), indem auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO<sub>3</sub> angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g AgNO<sub>3</sub> mit 0,3 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

#### Schichtaufbau 1 A (Vergleich)

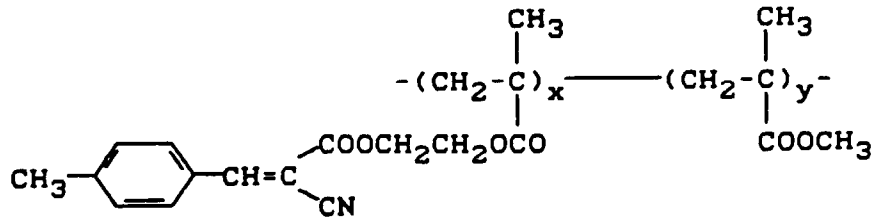
35	Schicht 1	(Antihaloschicht) schwarzes kolloidales Silbersol mit 0,2 g Ag 1,2 g Gelatine 0,1 g UV-Absorber UV-1 0,2 g UV-Absorber UV-2
40		0,02 g Trikresylphosphat (TKP) 0,03 g Dibutylphthalat (DBP)
45	Schicht 2	(1. rotsensibilisierte Schicht, gering empfindlich) rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (6,0 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm) aus 1,0 g AgNO <sub>3</sub> , mit 2,2 g Gelatine 1,2 g polymerer Cyankuppler CP-1
50		0,05 g Rotmaske RM-1 0,025 g DIR-Kuppler DIR-1 0,03 g TKP
55	Schicht 3	(2. rotsensibilisierte Schicht, hochempfindlich) rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (8,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,82 µm) aus 1,5 g AgNO <sub>3</sub> , mit 1,2 g Gelatine

		0,10 g Cyankuppler C-1 0,15 g DBP
5	Schicht 4	(Zwischenschicht) 0,5 g Gelatine 0,2 g 2,5-Diisooctylhydrochinon 0,15 g DBP
10	Schicht 5	(1. grünsensibilisierte Schicht, gering empfindlich) grünsensibilisierte Silberbromidiodid emulsion (4,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurch messer 0,48 µm) aus 0,85 g AgNO <sub>3</sub> , mit 2,2 g Gelatine 1,3 g polymere Magentakuppler MP-1
15		0,09 g Gelbmaske YM-1 0,05 g DIR-Kuppler DIR-1 TKP
20	Schicht 6	(2. grünsensibilisierte Schicht, hochempfindlich) grünsensibilisierte Silberbromidiodidchlorid emulsion (7,5 mol-% Iodid, 0,5 mol-% Chlorid; mittlerer Korndurchmesser 0,75 µm) aus 1,3 g AgNO <sub>3</sub> , mit
25		0,9 g Gelatine 0,08 g Magentakuppler M-1 0,03 g Gelbmaske YM-1 0,2 g TKP
30	Schicht 7	(Gelbfilterschicht) gelbes kolloidales Silbersol mit 0,2 g Ag 0,4 g Gelatine 0,2 g 2,5-Diisooctylhydrochinon 0,16 g DBP
35	Schicht 8	(1. blauempfindliche Schicht, gering empfindlich) blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (5,9 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm) aus 0,6 g AgNO <sub>3</sub> , mit
40		2,5 g Gelatine 2,2 g polymerer Gelbkuppler YP-1 0,4 g DIR-Kuppler DIR-2 0,5 g TKP
45	Schicht 9	(2. blauempfindliche Schicht, hochempfindlich) blausensibilisierte Silberbromidiodid emulsion (9,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,92 µm) aus 0,7 g AgNO <sub>3</sub> , mit
50		1,1 g Gelatine 0,5 g polymerer Gelbkuppler YP-1
55	Schicht 10	(Schutz- und Härtungsschicht) Mikrat-Silberbromidiodidemulsion (0,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,07 µm) aus 0,3 g AgNO <sub>3</sub> mit 1,0 g Gelatine 0,4 g Härtungsmittel H-1 1,0 g Formaldehydfänger FF

Trockenschichtdicke von Schichtaufbau 1A: 22,3 µm

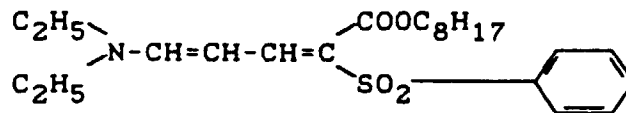
Im Schichtaufbau 1A wurden außer den bereits erwähnten polymeren Kupplern CP-1, MP-1, YP-1 folgende Verbindungen verwendet:

### UV-Absorber UV-1

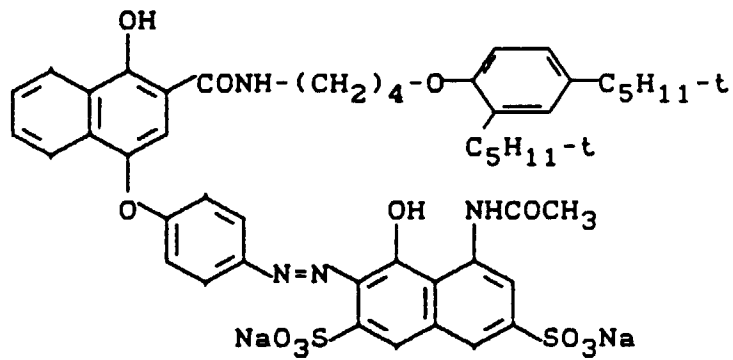


Gewichtsverhältnis: x : y = 7:3

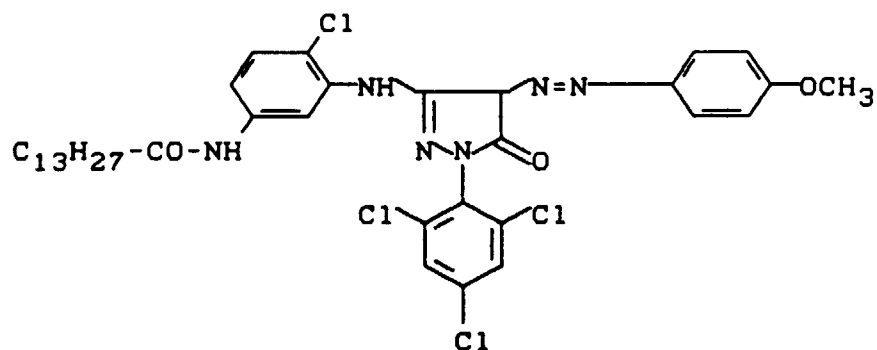
### UV-Absorber UV-2



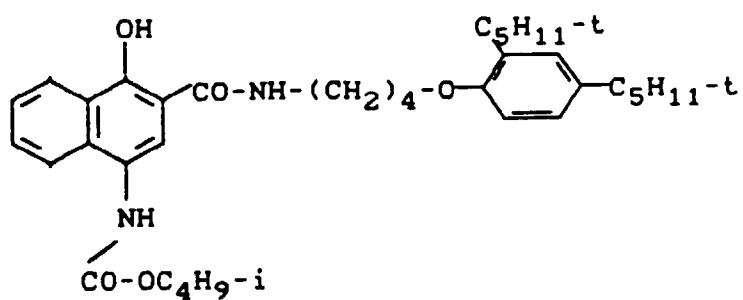
### Rotmaske RM-1



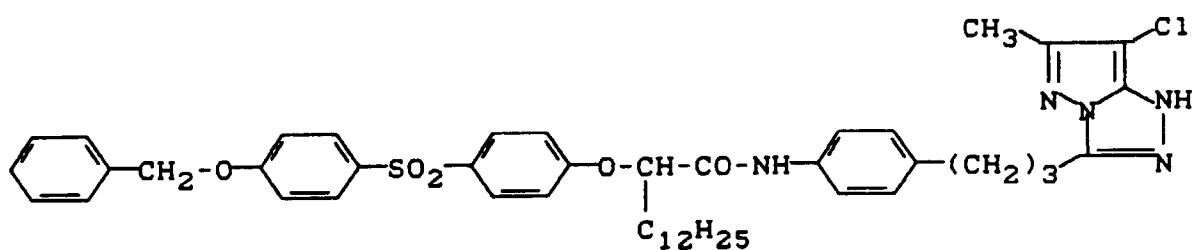
## Gelbmaske YM-1



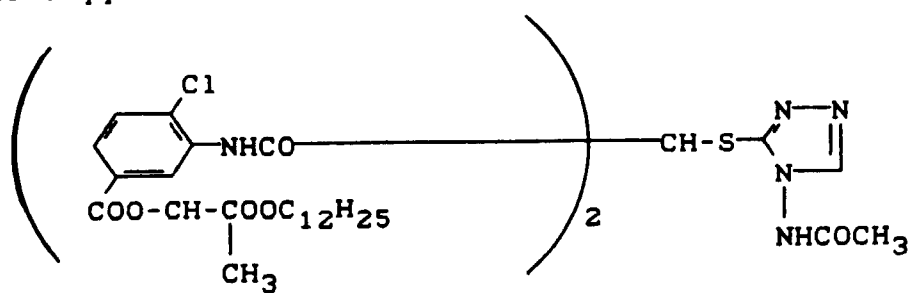
## Cyankuppler C-1

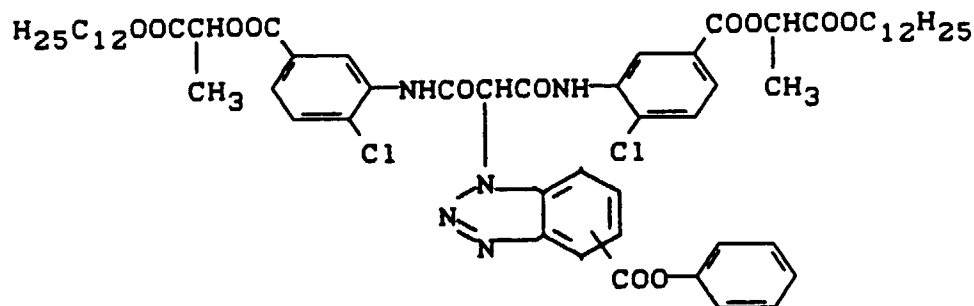
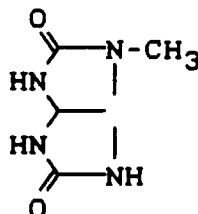
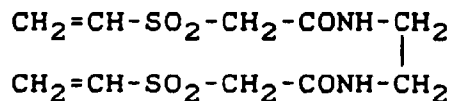


## Magentakuppler M-1



## DIR-Kuppler DIR-1



**DIR-Kuppler DIR-2****Formaldehydfänger FF****Härtungsmittel H-1**Schichtaufbau 1B (Vergleich)

wie Schichtaufbau 1 A, jedoch

in Schicht 2: 0,56 g Gelatine (statt 2,2 g)

in Schicht 5: 0,62 g Gelatine (statt 2,2 g)

in Schicht 8: 0,82 g Gelatine (statt 2,5 g)

in Schicht 9: 0,3 g Gelatine (statt 1,1 g)

Trockenschichtdicke von Schichtaufbau 1 B:

15,6 µm.

Wegen des geringen Gelatinegehaltes in den Schichten 2, 5, 8 und 9, die Polymerkuppler enthalten, war die erzielbare Gießqualität unbrauchbar schlecht.

Schichtaufbau 1 C (Erfindung)

Wie Schichtaufbau 1 A, jedoch mit Zusatz von Verdickungsmittel VM-4 in den gelatinearmen Schichten die Polymerkuppler enthalten, und zwar

in Schicht 2: 180 mg

in Schicht 5: 160 mg

in Schicht 8: 350 mg



in Schicht 9: 70 mg

Trockenschichtdicke von Schichtaufbau 1 C:

16,2 µm.

Durch den Zusatz des Verdickungsmittels zu den oben genannten gelatinearmen Polymerkuppler enthaltenden Teilschichten war die erzielbare Gießqualität hervorragend.

An den beiden Schichtaufbauten 1 A und 1 C wurde als Maß für die Bildschärfe die Modulations-Transfer-Funktion (MTF) bestimmt. Die Methode ist beschrieben bei T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4. Aufl. Macmillan Publ. Co. Inc. New York/London (1977), S. 605.

Verarbeitet wurden dabei Filmproben von 1 A und 1 C nach einem Color-Negativ-Verfahren, welches in "The British Journal of Photography, 1974, Seiten 597 und 598 beschrieben ist.

In Tabelle 1 sind als Maß für die Bildschärfe diejenigen Ortsfrequenzen (in Linien pro mm) eingetragen, bei denen die MTF einen Wert von 50 % hat.

Man erkennt aus Tabelle 1, daß der erfindungsgemäße Schichtaufbau 1 C die deutlich höhere Bildschärfe hat.

Grundsätzlich ist natürlich bekannt, daß die Bildschärfe umso höher ist, je niedriger die Trockenschichtdicke des Schichtaufbaus ist. Vergleich von Schichtaufbau 1 C mit 1 B zeigte aber, daß man mit den zur Erzielung der notwendigen Farbdichte erforderlichen Mengen an Polymerkupplern die niedrige Trockenschichtdicke nur dann mit der erforderlichen guten Gießqualität erzielen kann, wenn man in den (gelatinearmen) Gießlösungen die Polymerkuppler mit dem Verdicker kombiniert.

Tabelle 1

Schichtaufbau	Linien/mm bei den MTF = 50 %	
	Cyan	Magenta
1A	22	35
1C	38	54

## Beispiel 2

Schichtträger, Mengenangaben, Stabilisierung der Emulsionen und Antihaloschicht (Schicht 1) wie bei Beispiel 1.

### Schichtaufbau 2 A (Vergleich)

Schicht 2 (1. rotsensibilisierte Schicht, gering empfindlich)  
 rotsensibilisierte Silberbromidiodid  
 emulsion  
 (3,5 mol-% Iodid;  
 mittlerer Korndurchmesser 0,28 µm)  
 aus 0,4 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
 0,9 g Gelatine  
 0,6 g polymerer Cyankuppler CP-2

Schicht 3 (2. rotsensibilisierte Schicht, mittelempfindlich)  
 rotsensibilisierte Silberbromidiodid  
 emulsion  
 (6,5 mol-% Iodid;  
 mittlerer Korndurchmesser 0,57 µm)  
 aus 1,3 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
 2,2 g Gelatine  
 0,85 g polymerer Cyankuppler CP-2  
 0,045 g Rotmaske RM-1  
 0,050 g DIR-Kuppler DIR-1  
 0,035 g TKP  
 0,025 g DBP

Schicht 4 (Zwischenschicht)  
 wie in Schicht 4 in Beispiel 1

# EP 0 464 435 B1

- Schicht 5 (1. grünsensibilisierte Schicht, gering empfindlich)  
grünsensibilisierte Silberbromidiodid  
emulsion  
(3,2 mol-% Iodid;  
mittlerer Korndurchmesser 0,25 µm)  
aus 0,5 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
1,4 g Gelatine  
1,1 g polymerer Magentakuppler MP-2
- Schicht 6 (2. grünsensibilisierte Schicht, mittel-empfindlich)  
grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion  
(6,0 mol-% Iodid;  
mittlerer Korndurchmesser 0,52 µm)  
aus 1,0 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
2,2 g Gelatine  
0,9 g polymerer Magentakuppler MP-2  
0,05 g Gelbmaske YM-1  
0,01 g DIR-Kuppler DIR-2  
0,01 g DIR-Kuppler DIR-3  
0,04 g TKP  
0,025 g DBP
- Schicht 7 (Gelbfilterschicht)  
gelbes kolloidales Silbersol mit  
0,02 g Ag,  
0,4 g Gelatine  
0,15 g 2,5-Di-t-pentadecylhydrochinon  
0,1 g TKP
- Schicht 8 (1. blauempfindliche Schicht, gering empfindlich)  
blausensibilisierte Silberbromidiodid  
emulsion  
(4,9 mol-% Iodid;  
mittlerer Korndurchmesser 0,62 µm)  
aus 0,55 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
2,6 g Gelatine  
2,0 g polymerer Gelbkuppler YP-2  
0,06 g DIR-Kuppler DIR-2  
0,04 g TKP  
0,02 g DBP
- Schicht 9 (Zwischenschicht wie Schicht 4)
- Schicht 10 (rotempfindliche Schicht,  
hochempfindlich)  
rotsensibilisierte T-Grain-Emulsion mit  
folgenden Kenngrößen:

mittler Korngroße <sup>1)</sup>	1,05 µm
Aspektverhältnis	25
mittlerer Durchmesser <sup>2)</sup>	2,7 µm
Dicke	0,11 µm
% I <sup>⊖</sup>	7

<sup>1)</sup> Durchmesser d. volumengleichen Kugel

<sup>2)</sup> Durchmesser des der Projektionsfläche flächengleichen Kreises

# EP 0 464 435 B1

(fortgesetzt)

	Kern <sup>3)</sup>	AgBr <sub>0.99</sub> I <sub>0.01</sub>
5	1. Zone	AgBr <sub>0.8</sub> I <sub>0.2</sub>
	2. Zone	AgBr
	3. Zone	-
10	Kornhabitus	T-Grain
	Korngrößenverteilung	heterodispers
	% Anteil Plättchen <sup>4)</sup>	70

<sup>3)</sup> Zusammensetzung in Molenbruch

<sup>4)</sup> % Anteil d. Plättchen an der Gesamtprojektionsfläche

aus 1,25 g AgNO<sub>3</sub>, mit 0,65 g Gelatine,  
0,12 g Cyankuppler C-2  
0,20 g TKP

Schicht 11 (Zwischenschicht) wie in Schicht 4 in Beispiel 1

Schicht 12 (grünempfindliche Schicht, hochempfindlich)  
grünsensibilisierte T-Grain-Emulsion mit  
folgenden Kenngrößen:

25	mittler Korngröße <sup>1)</sup>	0,80 µm
	Aspektverhältnis	15
	mittlerer Durchmesser <sup>2)</sup>	1,70 µm
30	Dicke	0,12 µm
	% I <sup>⊖</sup>	4
	Kern <sup>3)</sup>	AgBr
	1. Zone	AgBr <sub>0.88</sub> I <sub>0.12</sub>
35	2. Zone	AgBr <sub>0.996</sub> I <sub>0.004</sub>
	3. Zone	-
40	Kornhabitus	T-Grain
	Korngrößenverteilung	heterodispers
	% Anteil Plättchen <sup>4)</sup>	80

<sup>1)</sup> Durchmesser d. volumengleichen Kugel

<sup>2)</sup> Durchmesser des der Projektionsfläche flächengleichen Kreises

<sup>3)</sup> Zusammensetzung in Molenbruch

<sup>4)</sup> % Anteil d. Plättchen an der Gesamtprojektionsfläche

aus 1,2 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
0,75 g Gelatine,  
0,14 g Magentakuppler M-2  
0,25 g TKP

Schicht 13 (Gelbfilterschicht)  
wie Schicht 7

Schicht 14 (blauempfindliche Schicht, hochempfindlich)  
blausensibilisierte Silberbromidiodid  
emulsion  
(12,0 mol-% Iodid;  
mittlerer Korndurchmesser 1,15 µm)

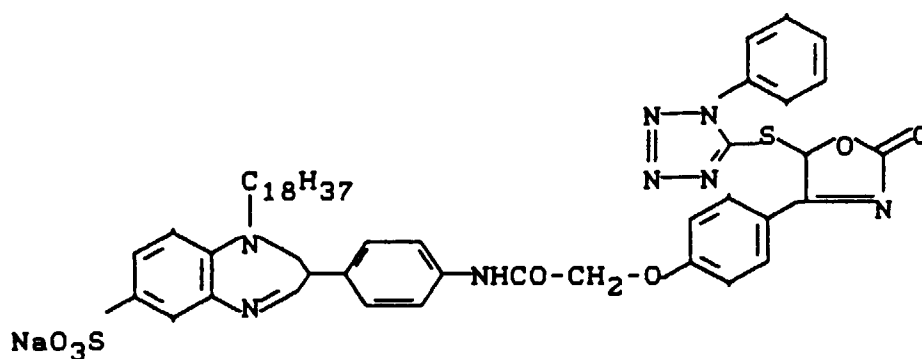
aus 0,8 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
 0,65 g Gelatine  
 0,12 g Gelbkuppler Y-1  
 0,1 g TKP  
 0,152 g DBP

Schicht 15 (Schutz- und Härtungsschicht)  
 Mikrat-Silberbromidiodidemulsion  
 (2,0 mol-% Iodid;  
 mittlerer Korndurchmesser 0,08 µm)  
 aus 0,2 g AgNO<sub>3</sub>, mit  
 0,6 g Gelatine  
 0,5 g Härtungsmittel Carbamoylpyridi-  
 niumsalz [CAS Reg. No. 65411-60-1]

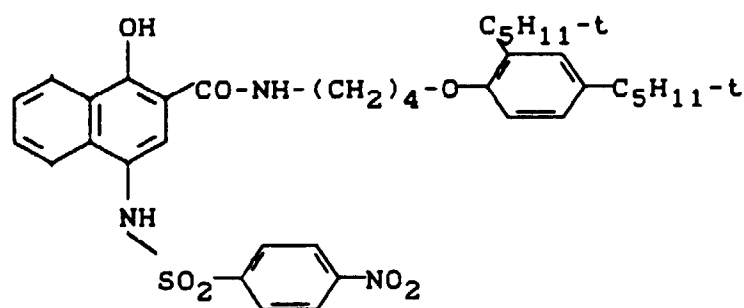
Trockenschichtdicke von Schichtaufbau 2 A: 24,2 µm.

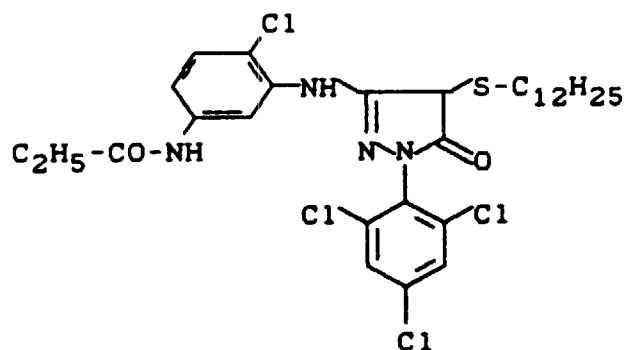
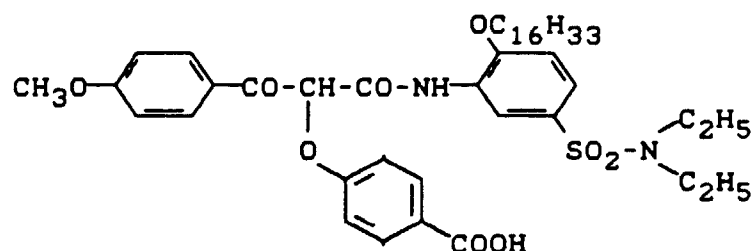
Im Schichtaufbau 2A wurden außer den bereits erwähnten polymeren Kupplern CP-2, MP-2, YP-2 und den bereits in Beispiel 1 angegebenen Verbindungen folgende weitere Verbindungen verwendet:

### DIR-Kuppler DIR-3



### Cyankuppler C-2



**Magentakuppler M-2****Gelbkuppler Y-1**Schichtaufbau 2 B

wie Schichtaufbau 2 A, jedoch

- in Schicht 2: 0,3 g Gelatine (statt 0,9 g)
- in Schicht 3: 0,45 g Gelatine (statt 2,2 g)
- in Schicht 5: 0,50 g Gelatine (statt 0,50 g)
- in Schicht 6: 0,45 g Gelatine (statt 2,2 g)
- in Schicht 8: 0,55 g Gelatine (statt 2,6 g)

Trockenschichtdicke von Schichtaufbau 2 B:  
16,8 µm

Wegen des geringen Gelatinegehaltes in den Schichten 2, 3, 5, 6 und 8, die Polymerkuppler enthalten, war die erzielbare Gießqualität unbrauchbar schlecht.

Schichtaufbau 2 C (Erfindung)

Wie Schichtaufbau 2 B, jedoch mit Zusatz von Verdickungsmittel VM-9 in den gelatinearme Schichten die Polymerkuppler enthalten, und zwar

- in Schicht 2: 80 mg
- in Schicht 3: 90 mg
- in Schicht 5: 150 mg
- in Schicht 6: 100 mg
- in Schicht 8: 310 mg

Trockenschichtdicke von Schichtaufbau 2 C:

16,8 µm.

Verarbeitung und Bestimmung der MTF als Maß für die Bildschärfe wie bei Beispiel 1.  
MTF-Werte siehe Tabelle 1.

Tabelle 1

Schichtaufbau	Linien/mm bei den MTF = 50 %	
	Cyan	Magenta
2 A	18	29
2 C	35	48

### Patentansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen polymere Farbkuppler und nicht mehr als 40 Gew.-% Gelatine enthält, dadurch gekennzeichnet, daß diese Silberhalogenidemulsionsschicht zusätzlich zur Gelatine pro 100 Gew.-Teile des polymeren Farbkupplers 2,5 bis 50 Gew.-Teile eines polymeren viskositätserhöhenden Mittels enthält.
2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamttrockenschichtdicke (ohne Schichtträger) weniger als 20 µm beträgt.

### Claims

1. Colour photographic recording material having at least one photosensitive silver halide emulsion layer which contains a polymeric colour coupler and no more than 40 wt.% of gelatine, characterised in that, in addition to the gelatine, this silver halide emulsion layer contains 2.5 to 50 parts by weight of a polymeric viscosity-increasing agent per 100 parts by weight of the polymeric colour coupler.
2. Colour photographic recording material according to claim 1, characterised in that the total dry layer thickness (excluding the film support) is less than 20 µm.

### Revendications

1. Matériau d'enregistrement pour la photographie en couleurs, comprenant au moins une couche photosensible d'émulsion à l'halogénure d'argent qui contient un copulant chromogène polymère et pas plus de 40% en poids de gélatine, caractérisé en ce que cette couche d'émulsion à l'halogénure d'argent contient, en plus de la gélatine, par 100 parties en poids du copulant chromogène polymère, de 2,5 à 50 parties en poids d'un agent polymère augmentant la viscosité.
2. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur de couche totale à l'état sec (sans le support de couches) est inférieure à 20 µm.