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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 379 893**
A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90100495.2**

(51) Int. Cl.5: **G03C 7/388**

(22) Anmeldetag: **11.01.90**

(30) Priorität: **24.01.89 DE 3901903**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.08.90 Patentblatt 90/31

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

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

(72) Erfinder: **Nittel, Fritz, Dr.**
Emil-Nolde-Strasse 76
D-5090 Leverkusen(DE)
Erfinder: **Mäder, Helmut, Dr.**
Theodor-Storm-Weg 1
D-5068 Odenthal(DE)
Erfinder: **Liebe, Werner, Dr.**
Am Thelenhof 28
D-5090 Leverkusen(DE)

(54) Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einer emulgierten farbgebenden Verbindungen.

(57) Polypropylenoxide mit einem OH-Gehalt von 1 - 3 Gew.-% eignen sich als Ölbildner für nicht diffundierende farbgebende Verbindungen, z. B. Farbkuppler. Bei vergleichsweise hydrophilen Verbindungen, insbesondere bei Gelbkupplern mit einer -SO_2-NH-Gruppierung oder einer phenolischen Hydroxylgruppe reduzieren sie die Kristallisationstendenz und die unerwünschte Diffusion in Nachbarschichten. Eine Verminderung des Gelatinegehalts wird ermöglicht. Die Lichtstabilität wird verbessert.

EP 0 379 893 A2

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einer emulgierten farbgebenden Verbindung

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das zugeordnet zu mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht eine emulgierte vergleichsweise hydrophile farbgebende Verbindung enthält.

Hydrophile Farbkuppler und sonstige farbgebende Verbindungen werden im allgemeinen in Form einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung den fotografischen Gießlösungen zugesetzt. Bei der Herstellung der Lösungen bedient man sich der erforderlichen Mengen Alkali, sofern der Kuppler nicht bereits in wasserlöslischer Form als Alkalisalz vorliegt. Hydrophile Farbkuppler zeichnen sich vielfach durch besonders hohe Kupplungsgeschwindigkeiten aus und sind daher sehr erwünscht bei der Herstellung hochempfindlicher farbfotografischer Aufzeichnungsmaterialien. Jedoch treten bei der Einarbeitung von hydrophilen Verbindungen aus wäßrig-alkalischer Lösung in fotografischen Schichten schwerwiegende Nachteile auf, insofern als der durch die Neutralisation der alkalischen Lösungen bedingte hohe Salzgehalt in der Emulsion eine schlechte Planlage und hohe Brüchigkeit der Materialien bewirkt. Weiterhin müssen die Gießlösungen in der Regel stark mit Wasser verdünnt werden, um den durch Reaktion der Sulfogruppen oder Carboxylgruppen mit den Aminogruppen der Gelatine bedingten Anstieg der Viskosität auszugleichen. Hieraus resultiert ein relativ hoher Naßauftrag der Schichten beim Beguß, was wiederum einen hohen Aufwand bei der Trocknung der Schichten erfordert. Außerdem sind nach dieser Methode Schichten mit einer erwünscht hohen Packungsdichte an Farbkupplern oder anderen farbgebenden Verbindungen nur schwer herstellbar.

Die geschilderten Schwierigkeiten werden vermieden, wenn hydrophobe farbgebende Verbindungen verwendet werden und diese in emulgierter Form in bekannter Weise unter Verwendung hochsiedender organischer Lösungsmittel, sogenannter Ölbildner, in die fotografischen Gießlösungen eingearbeitet werden. Die Methode ist beispielsweise in US-A-2 322 027 beschrieben. Als Ölbildner kommen bevorzugt Phthalsäureester, wie Dibutylphthalat oder Di-n-nonylphthalat, und Phosphorsäureester, wie Trikresylphosphat zur Anwendung; die genannten Ölbildner sind vergleichsweise hydrophob und daher zur Einarbeitung hydrophober Substanzen meistens sehr gut geeignet. Die Eignung eines Ölbildners drückt sich darin aus, daß die farbgebende Verbindung in dem betreffenden Ölbildner eine möglichst hohe Löslichkeit und eine geringe Kristallisationstendenz aufweist. Gelegentlich werden farbgebende Verbindungen aufgrund besonderer Eigenschaften verwendet, die zwar in den erwähnten hydrophoben Ölbildnern noch eine gewisse, in vielen Fällen noch ausreichende, aber dennoch reduzierte Löslichkeit haben und einen deutlich hydrophilen Charakter aufweisen. Solche farbgebenden Verbindungen, werden nachfolgend als "vergleichsweise hydrophil" bezeichnet.

Die reduzierte Löslichkeit in den hydrophoben Ölbildnern äußert sich in einer erhöhten Kristallisationstendenz und macht sich einerseits bei der technischen Herstellung der O/W-Emulsion (Öl in Wasser) der farbgebenden Verbindungen, andererseits bei deren Verwendung in bindemittelarmen Schichten, z.B. in Schichten mit nicht mehr als 40 Gew.-% Gelatine, besonders störend bemerkbar. Wenn die O/W-Emulsionen in technischem Maßstab hergestellt werden und dabei ein verwendetes Hilfslösungsmittel rasch, z.B. mit einer Geschwindigkeit von mehr als 30 g/s, entfernt wird, tritt häufig Kristallisation ein. Die erwähnte vergleichsweise hydrophilen farbgebenden Verbindungen sind außerdem bei Verwendung der üblichen hydrophoben Ölbildner in vielen Fällen offensichtlich nicht ausreichend diffusionsfest und dieser Nachteil tritt besonders bei Verwendung in bindemittelarmen Schichten zutage.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde neue Ölbildner für farbgebende Verbindungen, insbesondere für vergleichsweise hydrophile farbgebende Verbindungen, anzugeben. Es wurde nun gefunden, daß hierfür Polypropylenoxide mit einem Gehalt an OH-Gruppen zwischen 1 und 3 Gew.-% geeignet sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, der eine mit Hilfe eines Ölbildners eingearbeitete farbgebende Verbindung zugeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Ölbildner zu mindestens 30 Gew.-% aus einem Polypropylenoxid mit einem OH-Gehalt von 1-3 Gew.-% besteht.

Das erfindungsgemäß als Ölbildner verwendete Polypropylenoxid kann hergestellt werden durch Umsetzung von Wasser oder ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit Propylenoxid (PO), wobei Wasser mit etwa der 20 - 50-fachen Gewichtsmenge PO und der betreffende Alkohol je nach Molgewicht und Wertigkeit mit etwa der 10 - 100-fachen Molmenge PO umgesetzt werden um einen OH-Gehalt von 1-3 Gew.-% einzustellen. Hierbei werden hinsichtlich des Molekulargewichtes des Polypropylenoxids in der Regel eine statistische Verteilung über die Gesamtheit der Moleküle erhalten.

Beispiele für einzusetzende ein- oder mehrwertige Alkohole sind Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Tetramethylolethan, Pentaerythrit,

Trimethylolpropan.

Beispiele erfindungsgemäßer Verbindungen (Polypropylenoxide) sind im folgenden angegeben. Es ist jeweils die Molmenge PO angegeben, die mit 1 mol Wasser bzw. ein- oder mehrwertigerm Alkohol umgesetzt wurden.

			Gew.-% OH
1.	Wasser	+ 20 PO	2,89
2.	"	+ 22 PO	2,63
3.	"	+ 24 PO	2,41
4.	"	+ 26 PO	2,23
5.	"	+ 28 PO	2,07
6.	"	+ 30 PO	1,93
7.	"	+ 31 PO	1,87
8.	"	+ 32 PO	1,81
9.	"	+ 33 PO	1,76
10.	"	+ 34 PO	1,71
11.	"	+ 35 PO	1,66
12.	"	+ 36 PO	1,61
13.	"	+ 38 PO	1,53
14.	"	+ 40 PO	1,45
15.	"	+ 44 PO	1,32
16.	Isopropanol	+ 10 PO	2,66
17.	"	+ 15 PO	1,82
18.	"	+ 15,5 PO	1,77
19.	"	+ 16 PO	1,72
20.	"	+ 19 PO	1,46
21.	Ethylenglykol	+ 20 PO	2,78
22.	"	+ 30 PO	1,89
23	"	+ 32 PO	1,77
24.	"	+ 33 PO	1,72
25.	"	+ 34 PO	1,67

Beispiel - Fortsetzung -

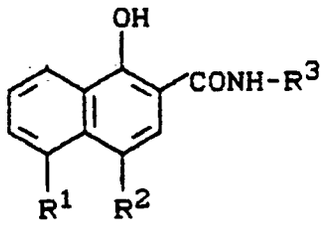
			Gew.-%OH
26.	Ethylenglykol	+ 40 PO	1,42
27.	"	+ 50 PO	1,15
28.	"	+ 55 PO	1,05
29.	Glycerin	+ 30 PO	2,78
30.	"	+ 35 PO	2,40
31.	"	+ 40 PO	2,11
32.	"	+ 45 PO	1,89
33	"	+ 47 PO	1,81
34.	"	+ 49 PO	1,74
35.	"	+ 51 PO	1,67
36.	"	+ 53 PO	1,61
37.	Trimethylolethan	+ 28 PO	2,92
38.	"	+ 35 PO	2,37
39.	"	+ 43 PO	1,95
40.	"	+ 46 PO	1,83
41.	"	+ 49 PO	1,72
42.	"	+ 50 PO	1,69

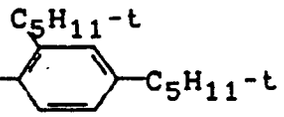
Eine ausführliche Darstellung der Verwendung von Polyethylenoxid-Addukten in der Fotografie mit vielen Literaturzitaten findet sich bei Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Ethylenoxid-Addukte, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 1976, Seiten 826-829.

Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polypropylenoxide als Ölbildner lassen sich in sonst an sich bekannter Weise Emulgate von farbgebenden Verbindungen herstellen. Hierbei handelt es sich im allgemeinen um O/W-Emulsionen (Öl- in Wasser-Emulsionen) bei denen die ölige Phase die zu emulgierende farbgebende Verbindung, mindestens ein erfindungsgemäßes Polypropylenoxid (Ölbildner), gegebenenfalls ein Hilfslösungsmittel sowie weiter gegebenenfalls ein Emulgierhilfsmittel, und die wäßrige Phase in der Regel ein geeignetes Bindemittel, beispielsweise Gelatine, enthält. Das Hilfslösungsmittel wird normalerweise im Verlauf der Herstellung des Emulgates wieder entfernt. Der erfindungsgemäße Ölbildner kann auch in Form eines Gemisches eingesetzt werden. Auch können herkömmliche Ölbildner, wie Trikresylphthalat (TKP) oder Dibutylphthalat (DBP) und ähnliche, auch hydrophilere Ölbildner wie beispielsweise langkettig aliphatisch substituierte Bernsteinsäurehalbester dergleichen wie beispielsweise in DE-A 1 772 192 beschrieben, mit verwendet werden. Jedoch soll der Anteil an erfindungsgemäßen Polypropylenoxiden an der Gesamtmenge an Ölbildner nicht weniger als 30 Gew.-% betragen.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Ölbildner können farbgebende Verbindungen aller Art in fotografische Schichten eingearbeitet werden. Hierbei handelt es sich in der Regel um nicht diffundierende Verbindungen, die farbig oder farblos sein können. Unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung wird aus solchen Verbindungen ein Farbstoff gebildet und zwar entweder durch Freisetzen eines gegebenenfalls vorgebildeten farbigen Restes als diffundierender Farbstoff oder aber durch chromogene Kupplung mit dem Oxidationsprodukt eines Farbentwicklers. Im letzteren Fall handelt es sich um Farbkuppler, z.B. Gelbkuppler, Magentakuppler oder Cyankuppler.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α-Naphtholtyp; geeignete Beispiele hierfür sind

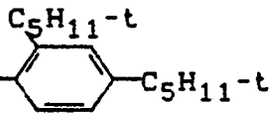


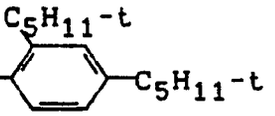
C-1: R^1, R_2 = H; R^3 = -$(CH_2)_3$-O-

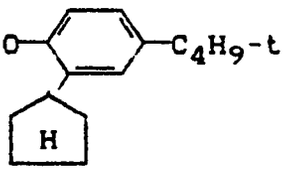
C-2: R^1 = -$NHCOOCH_2$-$CH(CH_3)_2$; R^2 = H;
R^3 = -$(CH_2)_3$-$OC_{12}H_{25}$

C-3: R^1 = H; R^2 = -OCH_2-CH_2-SO_2CH_3; R^3 =-$C_{16}H_{33}$

C-4: R^1 = H; R^2 = $-OCH_2-CONH-(CH_2)_2-OCH_3$;

R^3 = 

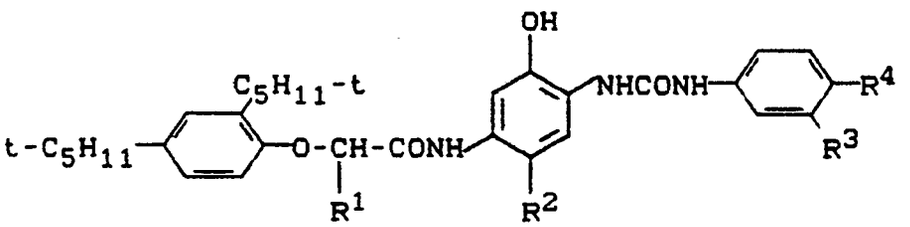
C-5: R^1, R^2 = H; R^3 = 

C-6: R^1, R^2 = H; R^3 = 

C-7: R^1 = H; R^2 = Cl; R^3 = $-C(C_2H_5)_2-C_{21}H_{43}$

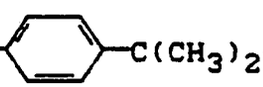
C-8: R^1 = H; R^2 = $-O-CH_2-CH_2-S-CH(COOH)-C_{12}H_{25}$

R^3 = Cyclohexyl



C-9: R^1 = $-C_4H_9$; R^2 = H; R^3 = -CN; R^4 = Cl

C-10: R^1 = $-C_4H_9$; R^2 = H; R^3 = H; R^4 = $-SO_2CHF_2$

C-11: R^1 = $-C_4H_9$; R^2 = 

R^3 = H; R^4 = -CN

C-12: $R^1 = C_2H_5$; R^2, R^3 = H; $R^4 = -SO_2CH_3$

C-13: $R^1 = -C_4H_9$; R^2, R^3 = H; $R^4 = -SO_2-C_4H_9$

C-14: $R^1 = -C_4H_9$; R^2 = H; R^3 = -CN; R^4 = -CN

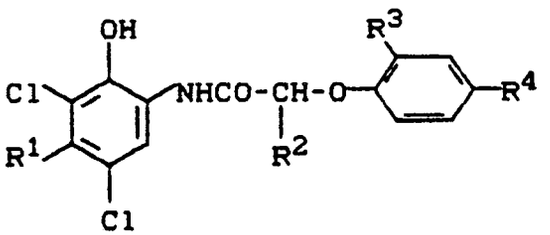
C-15: $R^1 = -C_4H_9$; R_2, R_3 = H; $R^4 = -SO_2-CH_2-CHF_2$

C-16: $R^1 = -C_2H_5$; R_2, R_3 = H; $R_4 = -SO_2CH_2-CHF-C_3H_7$

C-17: $R^1 = -C_4H_9$; R_2, R_3 = H; R_4 = F

C-18: $R^1 = -C_4H_9$; R_2, R_3 =H; $R_4 = -SO_2CH_3$

C-19: $R^1 = -C_4H_9$; R_2, R_3 =H; R_4 = -CN



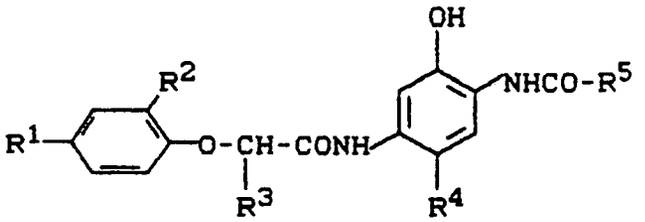
C-20: $R^1 = -CH_3$; $R^2 = -C_2H_5$; R^3, $R^4 = -C_5H_{11}$-t

C-21: $R^1 = -CH_3$; R^2 = H; R^3, $R^4 = -C_5H_{11}$-t

C-22: R^1, $R^2 = -C_2H_5$; R^3, $R^4 = -C_5H_{11}$-t

C-23: $R^1 = -C_2H_5$; $R^2 = -C_4H_9$; R^3, $R^4 = -C_5H_{11}$-t

C-24: $R^1 = -C_2H_5$; $R^2 = -C_4H_9$; R^3, $R^4 = C_4H_9$-t



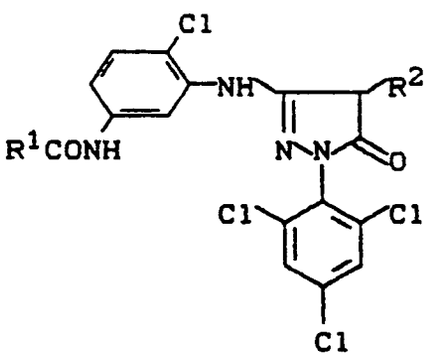
C-25: R^1, R^2 = $-C_5H_{11}$-t; R^3 = $-C_4H_9$; R^4 = H; R^5 = $-C_3F_7$

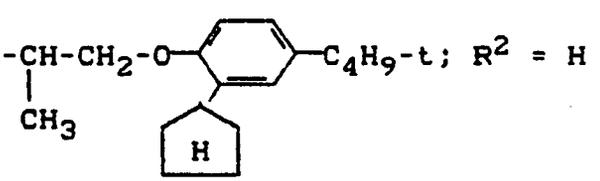
C-26: R^1 = $-NHSO_2-C_4H_9$; R^2 = H; R^3 = $-C_{12}H_{25}$; R^4 = Cl;
R^5 = Phenyl

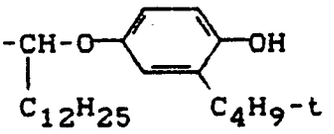
C-27: R^1, R^2 = $-C_5H_{11}$-t; R^2 = Cl, R^3 = $-C_3H_7$-i; R^4 = Cl;
R^5 = Pentafluorphenyl

C-28: R^1 = $-C_5H_{11}$-t; R^2 = Cl; R^3 = $-C_6H_{13}$; R^4 = Cl;
R^5 = -2-Chlorphenyl

Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder der Pyrazoloazole; geeignete Beispiele hierfür sind

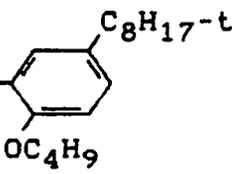


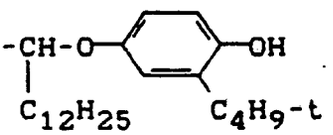
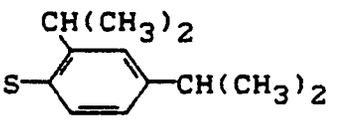
M-1: R^1 =  C_4H_9-t; R^2 = H

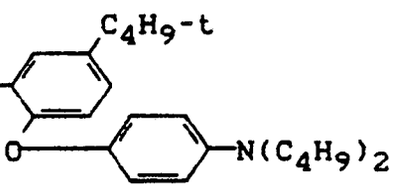
M-2: R^1 =  ; R^2 = H

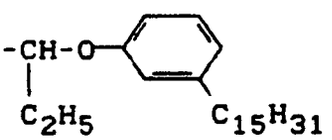
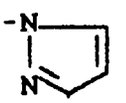
M-3: $R^1 = -C_{13}H_{27}$; R^2 = H

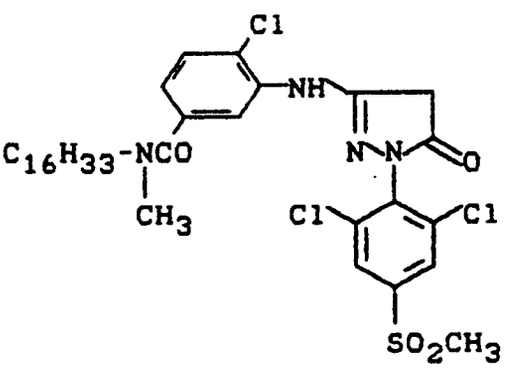
M-4: $R^1 = -OC_{16}H_{33}$; R^2 = H

M-5: $R^1 = -C_{13}H_{27}$; R^2 = 

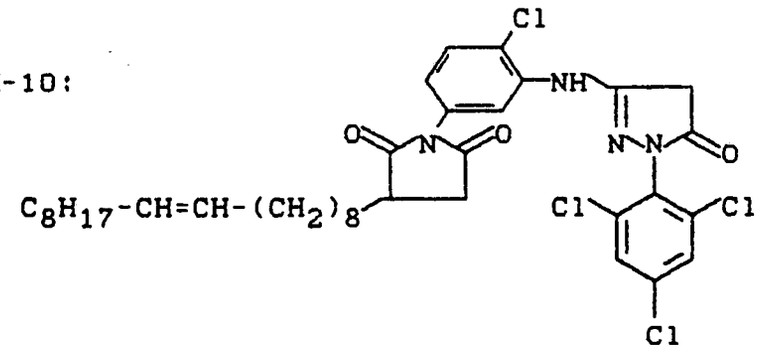
M-6: R^1 =  ; R^2 = 

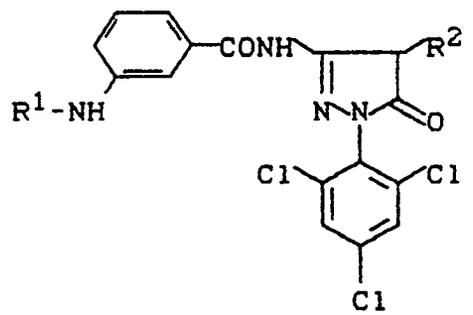
M-7: $R^1 = -C_9H_{19}$; R^2 = 

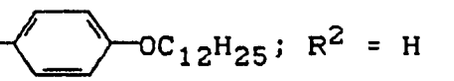
M-8: R^1 =  ; R^2 = 

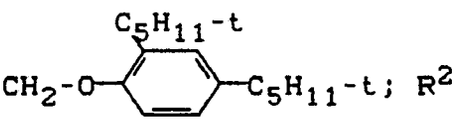
M-9: 

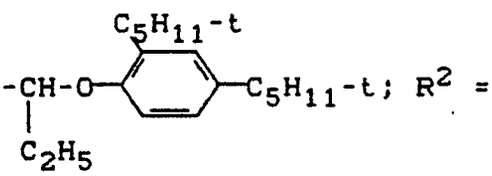
M-10:

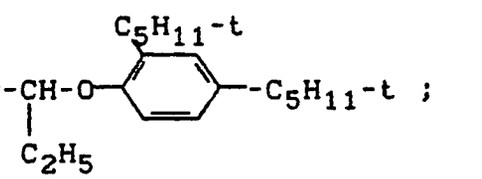


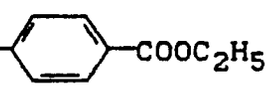


M-11: R^1 =  ; R^2 = H

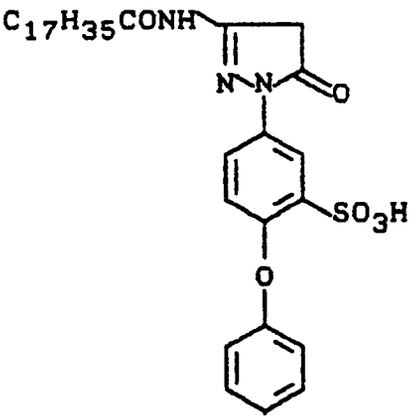
M-12: R^1 =  ; R^2 = H

M-13: R^1 =  ; R^2 = H

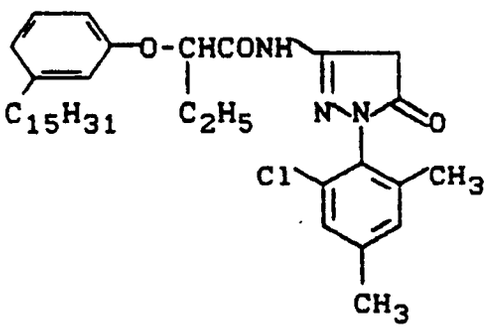
M-14: R^1 =  ;

R^2 = 

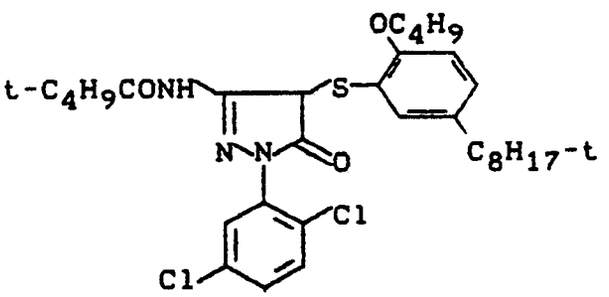
M-15:

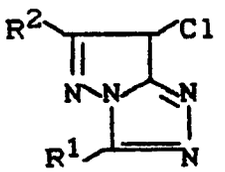


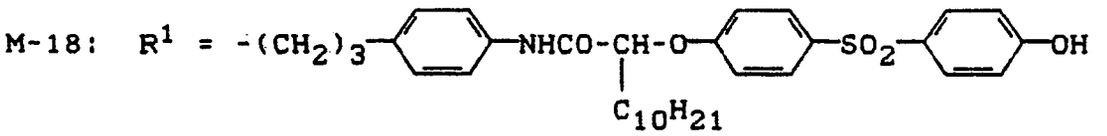
M-16:



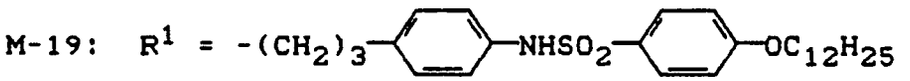
M-17:



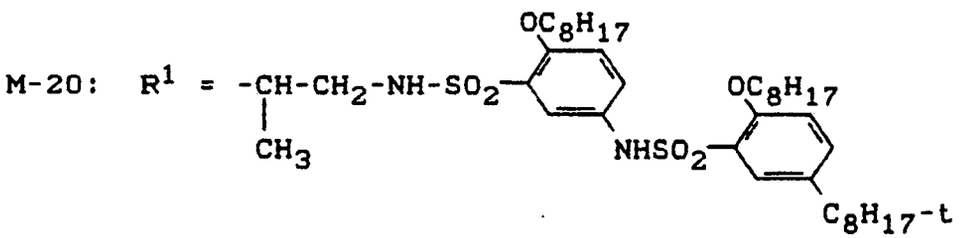


M-18: R^1 = 

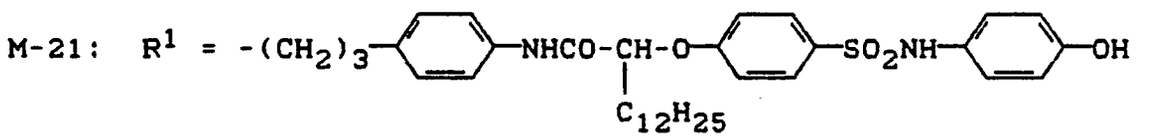
R^2 = $-CH_3$

M-19: R^1 = 

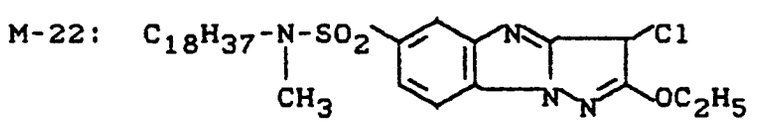
R^2 = $-CH_3$

M-20: R^1 = 

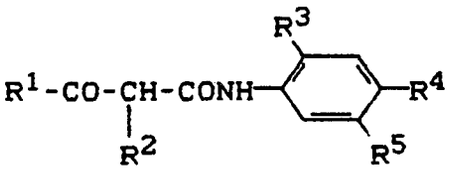
R^2 = $-C_4H_9$-t

M-21: R^1 = 

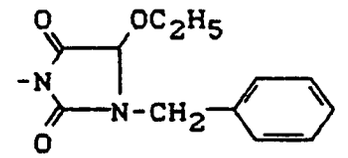
R^2 = $-CH_3$

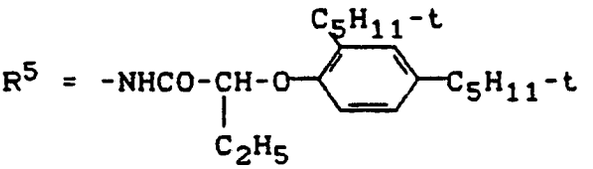
M-22: 

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

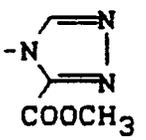


Y-1: $R^1 = -C_4H_9\text{-}t$;

$R^2 =$  ; $R^3 = Cl$; $R^4 = H$;

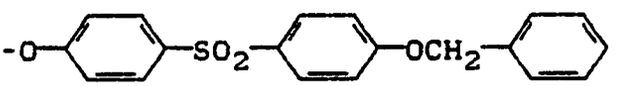
$R^5 =$ 

Y-2: $R^1 = -C_4H_9\text{-}t$;

$R^2 =$  ; $R^3 = -OC_{16}H_{33}$; $R^4 = H$;

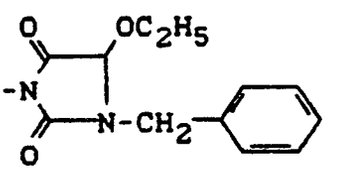
$R^5 = -SO_2NHCH_3$

Y-3: $R^1 = -C_4H_9\text{-}t$;

$R^2 =$  ; $R^3 = Cl$

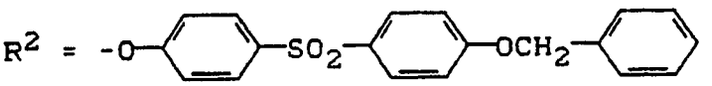
$R^4 = H$; $R^5 = -NHSO_2\text{-}C_{16}H_{33}$

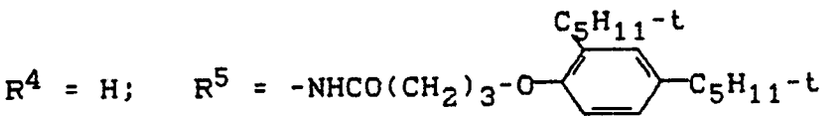
Y-4: $R^1 = -C_4H_9\text{-}t$;

$R^2 =$  ; $R^3 = Cl$;

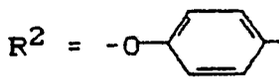
$R^4 = H$; $R^5 = -COOC_{12}H_{25}$

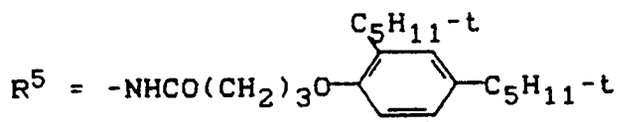
Y-5: $R^1 = -C_4H_9\text{-}t$;

$R^2 =$  ; $R^3 = Cl$;

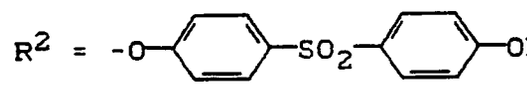
$R^4 = H$; $R^5 =$ 

Y-6: $R^1 = -C_4H_9\text{-}t$;

$R^2 =$  $R^3 = Cl$; $R^4 = H$;

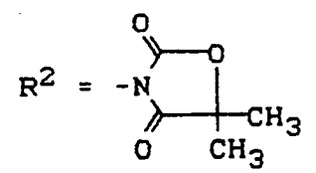
$R^5 =$ 

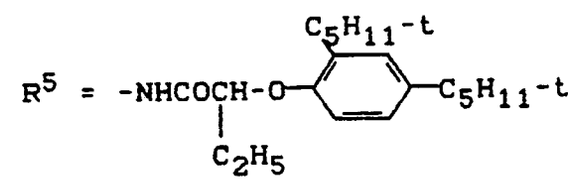
Y-7: $R^1 = -C_4H_9\text{-}t$;

$R^2 =$  $R^3 = Cl$;

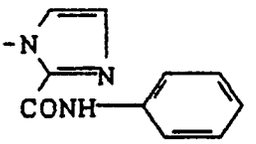
$R^4 = H$; $R^5 = -NHSO_2\text{-}C_{16}H_{33}$

Y-8: $R^1 = -C_4H_9\text{-}t$;

$R^2 =$  ; $R^3 = Cl$; $R^4 = H$;

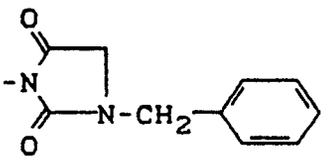
$R^5 =$ 

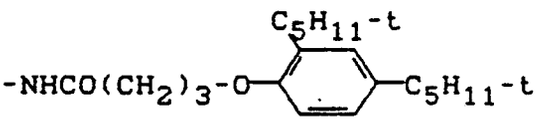
Y-9: R^1 = $-C_4H_9$-t;

R^2 =  ; R^3 = $-OC_{16}H_{33}$;

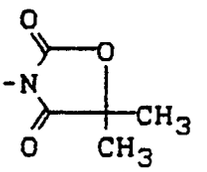
R^4 = H; R^5 = $-SO_2NHCOC_2H_5$

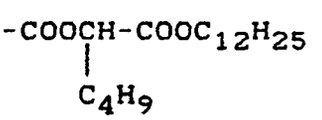
Y-10: R^1 = $-C_4H_9$-t;

R^2 =  ; R^3 = Cl; R^4 = H

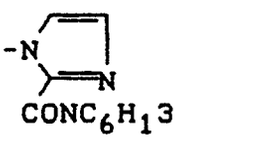
R_3 = 

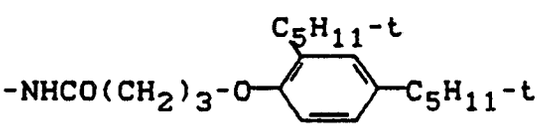
Y-11: R^1 = $-C_4H_9$-t;

R^2 =  ; R^3 = Cl; R^4 = H;

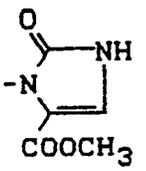
R^5 = 

Y-12: R^1 = $-C_4H_9$-t;

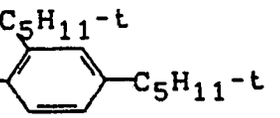
R^2 =  ; R^3 = Cl; R^4 = H;

R^5 = 

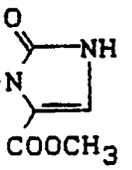
Y-13: R^1 = $-C_4H_9$-t;

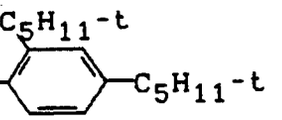
R^2 =  ; R^3 = $-OC_{16}H_{33}$; R^4 = H;

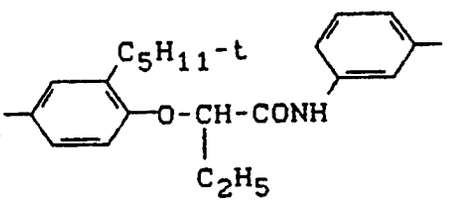
R^5 = $-SO_2NHCH_3$

R_3 = 

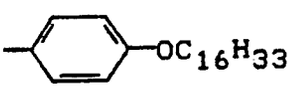
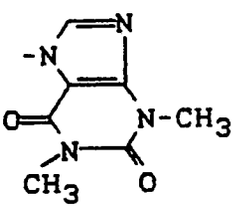
Y-14: R^1 = $-C_4H_9$-t;

R^2 =  ; R^3 = Cl; R^4 = H;

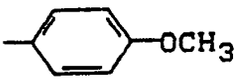
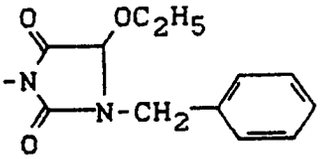
R^5 = 

Y-15: R^1 =  ;

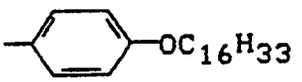
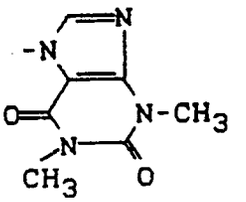
R^2, R^4, R^5 = H; R^3 = $-OCH_3$

Y-16: R^1 =  ; R^2 = 

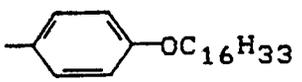
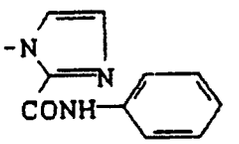
R^3, R^5 = $-OCH_3$; R^4 = H

Y-17: R^1 =  ; R^2 = 

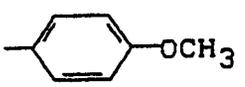
R^3 = Cl; R^4 = H; R^5 = $-COOC_{12}H_{25}$

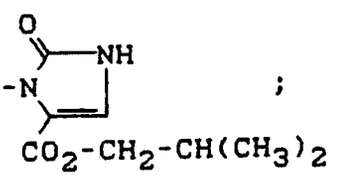
Y-18: R^1 =  ; R^2 = 

R^3 = Cl; R^4, R^5 = $-OCH_3$

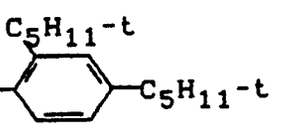
Y-19: R^1 =  ; R^2 = 

R^3 = $-OCH_3$; R^4 = H; R^5 = $-SO_2N(CH_3)_2$

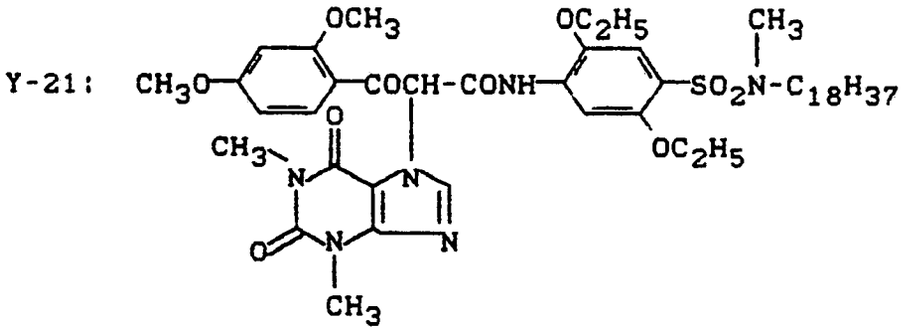
Y-20: R^1 =  ;

R^2 =  ;

R^3 = $-OCH_3$; R^4 = H;

R_5 = 

Y-21:



Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, das 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 Farbentwickleroxidationsprodukten 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 Farbentwickleroxidationsprodukten 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.

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, kommen auch solche DIR-, DAR- bzw. FAR-Kuppler in Frage, die bei der Kupplung im wesentlichen farblose Produkte ergeben (DE-A-15 47 640).

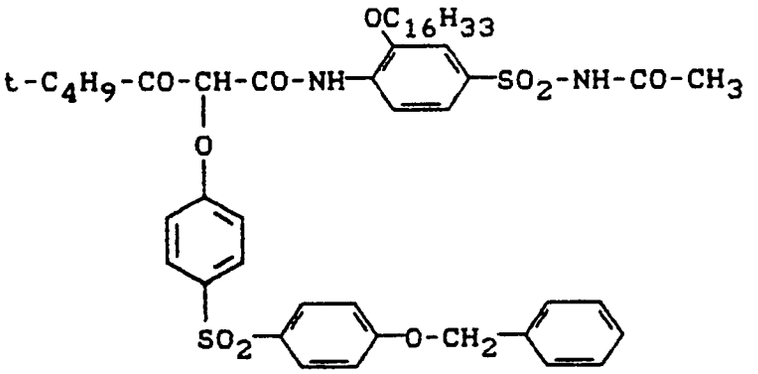
Der abspaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten Kupplungsprodukte erhalten werden, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen (US-A-4 420 556).

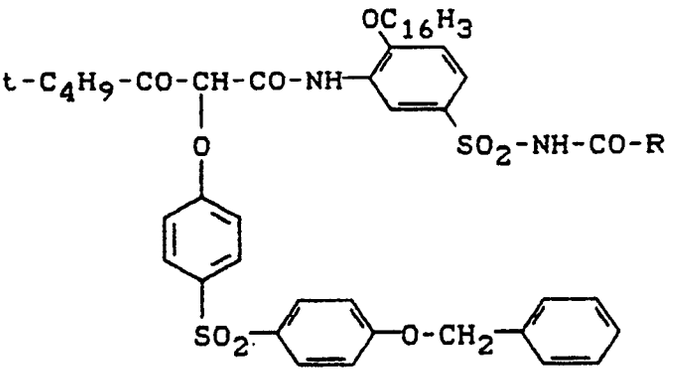
Mit besonderem Vorteil werden die erfindungsgemäßen Ölbildner zur Einarbeitung solcher Verbindungen verwendet, die - wie eingangs erläutert - als "vergleichsweise hydrophil" bezeichnet werden. Das sind insbesondere Verbindungen, die in ihrem Molekül eine oder auch mehrere -SO_2-NH-Gruppierungen und/oder phenolische Hydroxylgruppen enthalten. Beispiele solcher Verbindungen sind die Kuppler C-26, M-2, M-8, M-19, M-20, M-21, Y-3, Y-7 und Y-13. Vermöge solcher Gruppierungen weisen die farbgebenden Verbindungen in den üblicherweise verwendeten alkalischen Verarbeitungsbädern eine erhöhte Löslichkeit auf, so daß sich während der Verarbeitung eine unerwünschte Diffusion in benachbarte Schichten normalerweise nicht ganz unterbinden läßt. Dieser unerwünschte Effekt tritt umso stärker auf, je weniger Bindemittel die einzelnen Schichten enthalten.

Hinzu kommt, daß möglicherweise aufgrund der -SO_2-NH-Gruppen bzw. phenolischen Hydroxylgruppen die vergleichsweise hydrophilen farbgebenden Verbindungen offensichtlich weniger gut in den üblicherweise verwendeten hydrophoben Ölbildnern löslich sind, was sich in einer erhöhten Kristallisationstendenz äußert. Wenn hingegen die vergleichsweise hydrophilen farbgebenden Verbindungen mit Hilfe der erfindungsgemäßen Ölbildner eingearbeitet werden, dann ist nicht nur die Kristallisationstendenz, sondern auch die Diffusionsneigung deutlich reduziert. Bei Anwendung der erfindungsgemäßen Ölbildner ist es daher möglich, den Gewichtsanteil des Bindemitteln in einer mindestens eine farbgebende Verbindung und gegebenenfalls Silberhalogenid enthaltenden Schicht auf 40 % oder weniger zu reduzieren.

Besonders bevorzugte Beispiele von vergleichsweise hydrophilen farbgebenden Verbindungen sind 2-Äquivalent-Gelbkuppler, z.B. die folgenden:

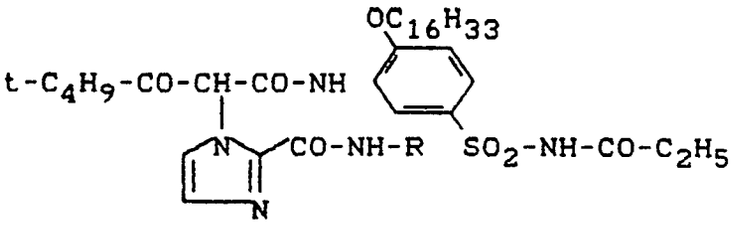
K-1:

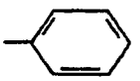
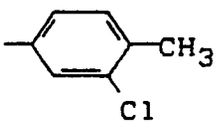
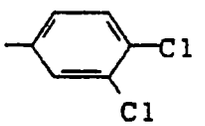
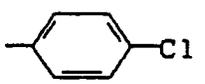
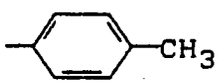
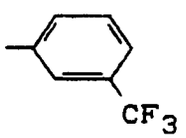
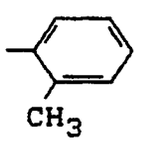
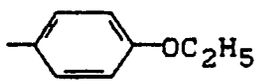
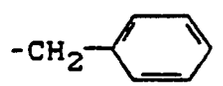
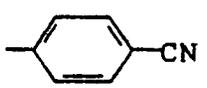




K-2: R = $-C_2H_5$ Fp. 173° C

K-3: R = $-C_3H_7$ Fp. 116° C



Kuppler	R	Fp [°C]
K-4		86
K-5		100-102
K-6		104-106
K-7		163
K-8		143
K-9		93- 95
K-10		75
K-11		160
K-12		67-69
K-13		106-108

Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarb-Bleichverfahren.

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. Schichtträger mit lichtreflektierender Oberfläche sind bevorzugt.

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, lichtempfindliches Silberhalogenid und farbgebende Verbindungen, z.B. Farbkuppler.

Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende Polymere ersetzt werden. Synthetische Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere deren Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Zucker, Stärke oder Alginate. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

Die Bindemittel sollen über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch Umsetzung mit geeigneten Härtungsmitteln genügend widerstandsfähige Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen.

Die vorzugsweise verwendete Gelatine kann durch sauren oder alkalischen Aufschluß erhalten sein. Es kann auch oxidierte Gelatine verwendet werden. Die Herstellung solcher Gelatinen wird beispielsweise in The Science and Technology of Gelatine, herausgegeben von A.G. Ward und A. Courts, Academic Press 1977, Seite 295 ff beschrieben. Die jeweils eingesetzte Gelatine soll einen möglichst geringen Gehalt an fotografisch aktiven Verunreinigungen enthalten (Inertgelatine). Gelatinen mit hoher Viskosität und niedriger Quellung sind besonders vorteilhaft.

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 Silberbromidiodidemulsionen, 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 Flache 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 ± 30% von der mittleren Korngröße abweichen.

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

Die fotografischen Emulsionen können unter Verwendung von Methinfarbstoffen oder anderen Farbstoffen spektral sensibilisiert werdend. 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) in Abteilung 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 rotempfindlichen Schichten Cyankuppler, den grünempfindlichen Schichten Magentakuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogenidemulsionsschichten und andere Schichten 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 Dispersionsmittel hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

Hydrophobe Verbindungen können 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.

Beispiele für geeignete Ölbildner, die neben den erfindungsgemäßen Polypropylenoxiden verwendet werden können, 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, Glycerintributyrat, Isostearyllactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-t-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropylnaphthalin.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidationsprodukten 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 und 0 125 522 beschrieben.

Das fotografische Aufzeichnungsmaterial kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{min}-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilisierung sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide 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).

Es können auch ultraviolettabsorbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des α-Naphtholtyps) und ultraviolettabsorbierende Polymere verwendet werden. Diese Ultraviolettabsorbentien 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 Mattierungsmittel 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 µm. Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkaliunlöslich 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.

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 veretherten 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 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.

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-diacryloylhexahydro-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.

Bei den letztgenannten 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.

Beispiel 1

Nach folgender allgemeiner Emulgiervorschrift werden Kuppleremulgate hergestellt.

Wäßrige Phase	
Wasser entsalzt	7,9 l
Gelatine	0,55 kg
Phenol (80%ig)	0,033 kg
Temperatur: 55 ° C	

Ölphase	
Ethylacetat	2,4 kg
Farbkuppler	1 kg
Weißkuppler	0,02 kg
Ölbildner	0,55 kg
Docecylbenzolsulfonat	0,017 kg
Temperatur: 55 ° C	

Die Ölphase wird mit einer Mischsirene in die wäßrige Phase einemulgiert. Nach beendeter Zugabe wird über einen Hochdruckhomogenisator bei 50 bar nachhomogenisiert.

Das Hilfslösungsmittel (Ethylacetat) wird über einen Lösungsmittelverdampfer entfernt, wobei pro Sekunde zwischen 30 und 50 g Ethylacetat abgedampft werden.

Das Verhalten der so hergestellten Emulgate bei Digestion (40 ° C) bzw. Kühllagerung (3 Wochen, 4 - 6 ° C) ist in folgender Tabelle 1 angegeben. Es ist angegeben, welche Ölbildner und welche Farbkuppler verwendet wurden (Spalte 1 und 2). Ferner ist angegeben, nach welcher Zeit vollständige Kristallisation eingetreten war (Spalte 3), wie der Befund nach dreiwöchiger Kühllagerung und ansschließender Digestion war bzw. nach welcher Zeit Kristallisation eingetreten war (Spalte 5).

Als Weißkuppler wurde folgende Verbindung W-1 verwendet

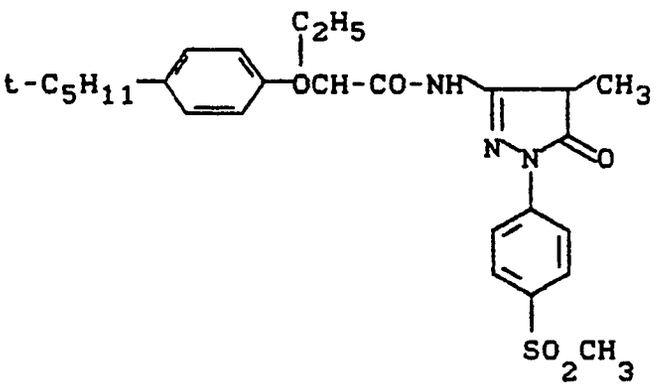


Tabelle 1

Ölbildner	Kuppler	Kristallisation nach Digestion (40° C)	Kühllagerung 3 Wochen	Digestion nach Kühllagerung (40° C)
TKP	K-4	10 h	auskristallisiert	auskristallisiert
DBP	K-4	16 h	auskristallisiert	auskristallisiert
Dinonylphthalat	K-4	22 h	auskristallisiert	auskristallisiert
Verb. 10	K-4	6 Tage	einwandfrei	5 Tage krist.
Verb. 12	K-4	7 Tage	einwandfrei	7 Tage krist.
Verb. 18	K-4	5 Tage	einwandfrei	4 Tage krist.
Verb. 23	K-4	9 Tage	einwandfrei	7 Tage krist.
Verb. 40	K-4	6 Tage	einwandfrei	4 Tage krist.
Verb. 12 + DBP (1:1)	K-4	4 Tage	vereinzelte Kristalle	2 Tage krist.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Ölbildner	Kuppler	Kristallisation nach Digestion (40° C)	Kühllagerung 3 Wochen	Digestion nach Kühllagerung (40° C)
TKP	K-5	16 h	auskristallisiert	auskristallisiert
DBP	K-5	1 Tag	auskristallisiert	auskristallisiert
Verb. 11	K-5	9 Tage	einwandfrei	6 Tage krist.
Verb. 8	K-5	6 Tage	einwandfrei	3 Tage krist.
Verb. 19	K-5	8 Tage	einwandfrei	7 Tage krist.
Verb. 24	K-5	8 Tage	einwandfrei	5 Tage krist.
Verb. 34	K-5	9 Tage	einwandfrei	8 Tage krist.
Verb. 10 TKP (1:1)	K-5	3 Tage	vereinzelte Kristalle	1 Tag krist.
TKP	K-7	6 h	auskristallisiert	auskristallisiert
DBP	K-7	9 h	auskristallisiert	auskristallisiert
Verb. 9	K-7	5 Tage	einwandfrei	3 Tage krist.
Verb. 11	K-7	7 Tage	einwandfrei	4 Tage krist.
Verb. 14	K-7	9 Tage	einwandfrei	6 Tage krist.
Verb. 29	K-7	7 Tage	einwandfrei	5 Tage krist.
Verb. 35	K-7	5 Tage	einwandfrei	4 Tage krist.

Beispiel 2

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m^2. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen $AgNO_3$ angegeben.

Schichtaufbau 1

Schicht 1 (Substratschicht)

0,2 g Gelatine

Schicht 2 (blauempfindliche Schicht)	
blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm) aus 0,58 g $AgNO_3$ mit 0,685 g Gesamtgelatine	
0,685 g	Gesamtgelatine (aus Silberhalogenidemulsion und Kuppleremulgat)
0,70 g	Gelbkuppler wie in Tabellen 2 und 3 angegeben
0,15 g	Weißkuppler wie in Tabellen 2 und 3 angegeben
0,32 g	Ölbildner wie in Tabellen 2 und 3 angegeben

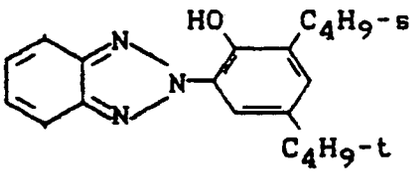
Schicht 3 (Zwischenschicht)	
1,1 g	Gelatine
0,06 g	2,5-Dioctylhydrochinon
0,06 g	DBP

Schicht 4 (grünempfindliche Schicht)	
grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm) aus 0,45 g $AgNO_3$, mit	
1,08 g	Gelatine
0,41 g	Magenta M-3
0,08 g	2,5-Dioctylhydrochinon
0,5 g	DBP
0,04 g	TKP

Schicht 5 (UV-Schutzschicht)

1,15 g Gelatine

0,6 g UV-Absorber der Formel



0,045 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,04 g TKP

Schicht 6 (rotempfindliche Schicht)	
rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm) aus 0,3 g $AgNO_3$, mit	
0,75 g	Gelatine
0,36 g	Cyankuppler C-24
0,36 g	TKP

Schicht 7 (UV-Schutzschicht)	
0,35 g	Gelatine
0,15 g	UV-Absorber wie in Schicht 5
0,2 g	TKP

Schicht 8 (Schutzschicht)	
0,9 g	Gelatine
0,3 g	Härtungsmittel
Carbamoylpyridinium--Verbindung CAS Reg.-No. 65411-60-1	

Die in der blauempfindlichen Schicht verwendeten Ölbildner und Gelbkuppler sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

Die so hergestellten Materialien wurden hinter einem Keil der Abstufung $\sqrt[3]{2}$ und einem Grünfilter bzw. Blau filter belichtet und dann in folgender Weise entwickelt:

Farbentwickler	33 °C	3,5 min
Bleichfixierbad	33 °C	1,5 min
Wässerung	33 °C	3 min

Die Verarbeitungsbäder wurden nach den folgenden Ansatzrezepturen hergestellt:

Entwickler	
900 ml	Wasser
15 ml	Benzylalkohol
15 ml	Ethylenglykol
3 g	Hydroxylaminsulfat
4,5 g	3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-(ßmethansulfonamidoethyl)-anilinsulfat
32 g	Kaliumcarbonat sicc.
2 g	Kaliumsulfit sicc.
0,6 g	Kaliumbromid
1 g	Dinatriumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure
mit Wasser auf 1 l auffüllen und auf pH 10,2 einstellen.	

Bleichfixierbad	
700 ml	Wasser
35 ml	Ammoniaklösung (28 %ig)
30 g	Ethylendiamin-N,N,N′,N′-tetraessigsäure
15 g	Natriumsulfit sicc.
100 g	Ammoniumthiosulfat sicc.
60 g	Natrium-(ethylendiamintetraacetat)-eisen-(III)-komplex
mit Wasser auf 1 l auffüllen und auf pH 7 einstellen.	

Nach der Entwicklung wurden die erhaltenen Farbkeile ausgemessen.

In Tabelle 2 ist die nach Grünbelichtung erhaltene prozentuale Gelbnebendichte angegeben, bezogen auf eine Magentadichte 1,0. Zum Vergleich ist ferner in der ersten Zeile in Klammern der betreffende Wert angegeben, der für TKP und K-4 erhalten wurde mit einem Material, das sich nur in der Schicht 2 durch einen Gelatinegehalt von 50 Gew.-% unterschied. Es wird deutlich, daß bei Anwendung der erfindungsgemäßen Ölbildner der Gelatinegehalt in der Schicht 2 auf Werte unter 40 Gew.-% vermindert werden kann, ohne daß durch unerwünschte Diffusion des Gelbkupplers in die Magentaschicht die gelbe Nebendichte nachteilig erhöht wird.

In Tabelle 3 ist in analoger Weise die nach Blaubelichtung erhaltene prozentuale Magentanebendichte angegeben. Hier bedeutet der in Klammern angegebene Wert in der ersten Zeile die Magentanebendichte eines entsprechenden Materials, das in der Schicht 2 einen Gelatinegehalt von 50 Gew.-% hat. Es wird wiederum deutlich, daß die Reduzierung des Gelatinegehaltes in der Schicht 2 sich auch nachteilig auf die unerwünschte Diffusion des Magentakupplers auswirkt und daß überraschenderweise diese nachteilige Wirkung bei Anwendung des erfindungsgemäßen Ölbildners in der Gelbschicht unterdrückt werden kann.

Tabelle 2

Ölbildner	Kuppler	prozentuale gelbe Nebendichte nach Grünbelichtung bei Magentadichte 1,0
TKP	K-4	32 (17,5)
DBP	K-4	29
Dinonylphthalat	K-4	30
Verbindung 10	K-4	17
Verbindung 6	K-4	18
Verbindung 18	K-4	17,5
Verbindung 24	K-4	17
Verbindung 27	K-4	17
Verbindung 41	K-4	18,5
Verbindung 38	K-4	20
Verbindung 10	K-3	17,5
TKP	K-3	29
Verbindung 10	K-5	18
TKP	K-5	32
Verbindung 10	K-10	18,5
TKP	K-10	32,5
Verbindung 10	K-12	17
TKP	K-12	30,5

Tabelle 3

Ölbildner	Kuppler	prozentuale Magentanebendichte nach Blaubelichtung bei Gelbdichte 1,0
TKP	K-4	42 (36,5)
DBP	K-4	41
Dinonylphthalat	K-4	41
Verbindung 8	K-4	36
Verbindung 11	K-4	37
Verbindung 13	K-4	36
Verbindung 18	K-4	38
Verbindung 21	K-4	36
Verbindung 24	K-4	36
Verbindung 32	K-4	37
Verbindung 40	K-4	37
Verbindung 10	K-3	38
TKP	K-3	42
Verbindung 10	K-5	36
TKP	K-5	41
Verbindung 10	K-10	37
TKP	K-10	42
Verbindung 10	K-12	35
TKP	K-12	40

Beispiel 3

Verschiedene der in Beispiel 2 in Verbindung mit Tabelle 2 definierten Materialien mit dem Gelbkuppler

K-4 wurden belichtet und verarbeitet und anschließend in einem Xenotestgerät einer Bestrahlung mit 1,5 • 10^7 lxh ausgesetzt. Die prozentuale Abnahme der Gelbdichte (Dichte des Gelbfarbstoffes) wurde für verschiedene Ausgangsdichten einmal im gelben Farbauszugskeil und einmal im Neutralkeil bestimmt und ist in Tabelle 4 angegeben (Werte des Neutralkeils in Klammern).

Tabelle 4

	prozentuale Abnahme der Gelbdichte bei Ausgangsdichte			
Ölbildner	0,3	0,7	1,1	1,5
DBP	67	51	35	31
	(53)	(34)	(23)	(16)
Verb. 10	50	26	17	17
	(28)	(19)	(13)	(11)
Verb. 24	52	27	19	20
	(30)	(21)	(15)	(12)
Verb. 41	49	25	18	19
	(26)	(17)	(12)	(18)

Ansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, der eine mit Hilfe eines Ölbildners eingearbeitete Verbindung zugeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Ölbildner zu mindestens 30 Gew.-% aus einem Polypropylenoxid mit einem OH-Gehalt von 1 bis 3 Gew.-% besteht.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polypropylenoxid ein Reaktionsprodukt aus Wasser oder ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit Propolyenoxid ist.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die farbgebende Verbindung mindestens eine -SO_2-NH-Gruppe aufweist.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die farbgebende Verbindung ein Farbkuppler ist.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die farbgebende Verbindung ein 2-Äquivalent-Gelbkuppler ist.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil des Bindemittels in der das Polypropylenoxid enthaltenden Schicht 40 % oder weniger beträgt.