

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
28.05.86

⑤① Int. Cl.⁴ : **G 03 C 5/54, C 07 C103/32**

②① Anmeldenummer : **82109798.7**

②② Anmeldetag : **23.10.82**

⑤④ **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit nicht diffundierenden Elektronendonor-Vorläuferverbindungen.**

③① Priorität : **05.11.81 DE 3144037**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
18.05.83 Patentblatt 83/20

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : **28.05.86 Patentblatt 86/22**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 004 399
DE-A- 2 809 716
DE-A- 3 014 669

⑦③ Patentinhaber : **AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft**
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

⑦② Erfinder : **Odenwälder, Heinrich, Dr.**
Am Arenzberg 37
D-5090 Leverkusen 3 (DE)
Erfinder : **Marx, Paul, Dr.**
Nauener Strasse 25
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

EP 0 078 959 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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 farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, das nicht diffundierende Elektronendonon-Vorläuferverbindungen enthält, aus denen unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung starke Reduktionsmittel gebildet werden. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Aufzeichnungsmaterial, in dem

5 die genannten Elektronendonon-Vorläuferverbindungen in Kombination verwendet werden mit nicht diffundierenden reduzierbaren farbgebenden Verbindungen, die im reduzierten Zustand unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung diffusionsfähige Farbstoffe freisetzen, die als solche oder nach Umwandlung in ihre Metallkomplexe zum Bildaufbau dienen.

10 In der DE-OS 2 809 716 sind farbgebende Verbindungen mit einer elektronenakzeptierenden nukleophilen Vorläufergruppe beschrieben, die im reduzierten Zustand unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung einer intramolekularen nukleophilen Verdrängungsreaktion unterliegen unter Freisetzung eines diffusionsfähigen Farbstoffes.

Die Reduktion wird durch sogenannte Elektronendononverbindungen (ED-Verbindungen) bewirkt, die neben den farbgebenden Verbindungen in den Schichten vorliegen und die bei der Entwicklung

15 bildmäßig oxidiert und damit verbraucht werden.

Die verbleibende bildmäßige Verteilung (positives Restbild) der ED-Verbindungen reagiert mit der farbgebenden Verbindung und löst die bildmäßige Freisetzung diffusionsfähiger Farbstoffe aus. Bei den dort beschriebenen ED-Verbindungen handelt es sich beispielsweise um Derivate des Benzisoxazolons, des Hydrochinons, des p-Aminophenols und der Ascorbinsäure. Um die Erzeugung qualitativ hochwertiger

20 Bilder nach dem in der DE-OS 2 809 716 beschriebenen Verfahren zu ermöglichen, müssen die ED-Verbindungen sich nicht nur durch belichtetes Silberhalogenid bzw. durch Silberhalogenidentwickleroxi- dationsprodukte oxidieren lassen, sondern selbst auch in der Lage sein, die farbgebenden Verbindungen zu reduzieren. Darüber hinaus müssen die jeweiligen Geschwindigkeiten der Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion in optimaler Weise so aufeinander eingestellt sein, daß die ED-Verbindung im Zuge der

25 Entwicklung bereits in bemerkenswertem Umfang oxidiert ist, bevor sie ihrerseits die farbgebende Verbindung zu reduzieren vermag. Die bekannten ED-Verbindungen genügen diesen Anforderungen nicht in jeder Hinsicht, was sich beispielsweise in einer unzureichenden Farbdichte und/oder in einem nicht hinnehmbaren Farbschleier der erzeugten Farbübertragungsbilder äußert.

Das hohe Reduktionsvermögen geeigneter ED-Verbindungen bedingt zugleich eine hohe Oxidationsempfindlichkeit, was sich bei längerer Lagerung des fotografischen Aufzeichnungsmaterials in einem vorzeitigen, nicht bildmäßigen Verbrauch der ED-Verbindungen durch Oxidation und hierdurch verschlechterte Bildeigenschaften des Übertragsbildes äußert, die besonders in einer unzureichenden Farbdichte bestehen. Aus der DE-OS 2 809 716 ist es auch bereits bekannt, ED-Verbindungen nicht als solche, sondern in Form einer weniger oxidationsempfindlichen Vorläuferverbindung zu verwenden, aus

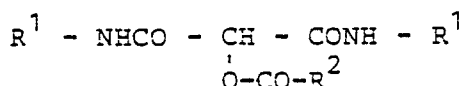
35 der erst unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung die eigentliche ED-Verbindung gebildet wird. Als Beispiele hierfür sind etwa die ED-Verbindungen ED-8, ED-9 und ED-10 der genannten deutschen Offenlegungsschrift anzusehen. Mit den bekannten ED-Vorläuferverbindungen wird aber innerhalb einer akzeptablen Entwicklungszeit nur eine unzureichende Dichte des Farbübertragsbildes erhalten, was seine Ursache darin haben mag, daß die eigentliche ED-Verbindung entweder nicht rasch

40 genug aus ihrer Vorläuferverbindung entsteht oder ein zu geringes Reduktionsvermögen aufweist. In Research Disclosure 19429 (Juni 1980) sind ED-Vorläuferverbindungen beschrieben, die sich von α -Hydroxyketonen ableiten und die an dem α -Kohlenstoffatom eine elektronenziehende Gruppe Z tragen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue oxidationsstabile ED-Vorläuferverbindungen anzugeben, die eine gute Lagerstabilität des fotografischen Materials bei erhöhter Temperatur und/oder

45 Feuchte aufweisen und aus denen erst unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung ED-Verbindungen mit einem hohen Reduktionsvermögen gebildet werden. Sie sollen insbesondere bei dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren die Erzeugung von Farbübertragsbildern mit verbesserter Farbdichte ermöglichen, wenn sie in Kombination mit nicht diffundierenden reduzierbaren farbgebenden Verbindungen verwendet werden.

50 Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und einer dieser zugeordneten nicht diffundierenden farbgebenden Verbindung, das in mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht oder einer nicht lichtempfindlichen Bindemittelschicht eine nicht diffundierende Elektronendononvorläuferverbindung (ED-Vorläuferverbindung) enthält, aus der unter alkalischen Entwicklungsbedingungen eine nicht diffundierende ED-Verbindung gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die ED-Vorläuferverbindung der folgenden Formel I entspricht :



worin bedeuten :

R¹ eine carbocyclische oder heterocyclische aromatische Gruppe ; und

R² Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Acyl ;

wobei wenigstens einer der Reste R¹ und R² einen Ballastrest enthält.

- 5 Die erfindungsgemäßen ED-Vorläuferverbindungen eignen sich für die Verwendung in farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien überall dort, wo es darum geht, starke Reduktionsmittel in verkappter Form in die Schichten einzubringen, sei es als verkapptes Entwicklungsmittel für Silberhalogenid oder als verkapptes Reduktionsmittel zur Verhinderung der unerwünschten Diffusion von Oxidationsprodukten, die aus der Silberhalogenidentwicklung resultieren. Dabei ist es belanglos, welche Art von
10 farbbegebenden Verbindungen zur Farbbilderzeugung zur Anwendung gelangt. Es kann sich hierbei um Farbkuppler handeln oder um farbbegebende Verbindungen, die als Folge der Entwicklung diffusionsfähige Farbstoffe in Freiheit setzen (Farbabspalter). Die bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen ED-Vorläuferverbindungen ist jedoch in der Kombination mit nicht diffundierenden reduzierbaren farbbegebenden Verbindungen zu sehen, die in reduzierter Form unter den Bedingungen der alkalischen
15 Entwicklung diffusionsfähige Farbstoffe in Freiheit setzen.

Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung ist somit ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und einer dieser zugeordneten Kombination aus einer nicht diffundierenden reduzierbaren farbbegebenden Verbindung, die im reduzierten Zustand unter den alkalischen Entwicklungsbedingungen einen diffusionsfähigen Farbstoff
20 freizusetzen vermag, und einer nicht diffundierenden Elektronendonor-Vorläuferverbindung (ED-Vorläuferverbindung), aus der unter den alkalischen Entwicklungsbedingungen eine nicht diffundierende Elektronendonorverbindung (ED-Verbindung) gebildet wird, die unter den alkalischen Entwicklungsbedingungen die nicht diffundierende farbbegebende Verbindung zu reduzieren vermag, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufzeichnungsmaterial als ED-Vorläuferverbindung eine Verbindung der allgemeinen
25 Formel I enthält.

Die in Formel I durch R¹ dargestellte aromatische Gruppe kann eine carbocyclische Gruppe sein, z. B. eine Phenyl-, Naphthyl- oder Anthracenylgruppe oder eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe mit mindestens einem der Heteroatome N, O, S als Ringglied, z. B. eine Furyl-, Thienyl-, Pyrrol- oder Pyridylgruppe. Die carbocyclischen und heterocyclischen aromatischen Gruppen können unsubstituiert oder ein- oder mehrfach substituiert sein sowie ankondensierte carbocyclische oder heterocyclische Ringe enthalten, die in diesem Fall nicht aromatisch zu sein brauchen.
30

Die in Formel I durch R² dargestellte Arylgruppe ist insbesondere eine Phenylgruppe, die ebenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

Die in Formel I durch R² dargestellte Acylgruppe leitet sich ab von aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren der Formel R—COOH, worin R für Alkyl, Alkenyl, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe steht, oder ist beispielsweise ein Carbamoylrest.
35

Als Substituenten an den durch R¹ dargestellten aromatischen Gruppen sowie an der durch R² dargestellten Arylgruppe kommen beispielsweise in Frage : Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, Hydroxy, Sulfo, Sulfamoyl, Trifluormethyl, Trifluormethylsulfonyl, Amino, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, insbesondere Cyclohexyl oder Cyclopentyl, Aryl, insbesondere Phenyl, oder heterocyclische Gruppen, wobei die zuletzt genannten Gruppen (Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl und heterocyclische Gruppen) weitere Substituenten enthalten können, z. B. solche der vorher genannten Art und wobei die genannten Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder heterocyclischen Gruppen entweder direkt oder über eines der nachfolgenden zweiwertigen Verbindungsglieder angeknüpft sind : —O—, —S—, —SO₂—, —SO₂—NR—, —NR—SO₂—, —CO—, —NR—CO—, —CO—NR—, —NR—COO—, —O—CO—NR—, —NR—CO—NR— (R = Wasserstoff oder Alkyl).
40
45

Die durch R² dargestellten oder in R¹ und R² als Substituent vorhandenen Alkyl- oder Alkenylgruppen können gerade oder verzweigt sein und 1-22 C-Atome enthalten, sowie gegebenenfalls weiter substituiert sein, z. B. durch Halogen (wie Fluor, Chlor oder Brom), Hydroxy, Amino, Alkoxy, Aroxy, Alkylthio, Arylthio, eine heterocyclische Thioethergruppe, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl oder eine heterocyclische Gruppe, wie etwa einen über ein Ringstickstoffatom angeknüpften 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring.
50

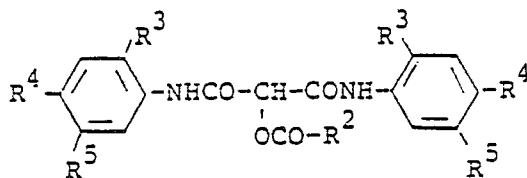
R¹ ist in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe und R² ist in bevorzugten Ausführungsformen ein Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen, der gegebenenfalls durch Halogen, Alkoxy, Aroxy oder Hydroxyl substituiert sein kann.
55

Erfindungsgemäß ist die Gesamtheit der in der ED-Vorläuferverbindung vorhandenen Substituenten so beschaffen, daß die ED-Vorläuferverbindung nicht diffundierend in fotografische Schichten eingelagert werden kann. Hierzu enthält wenigstens einer der Reste R¹ und R² einen Ballastrest. Vorzugsweise ist der Rest R¹ so beschaffen, daß auch nach Abspaltung des Acylrestes —COR² unter dem Einfluß von Alkali das Restmolekül diffusionsfest bleibt oder nur eine eingeschränkte Diffusionsfähigkeit aufweist. Eine diffusionsfeste Einlagerung der ED-Vorläuferverbindung ist deshalb besonders erwünscht, weil diese Verbindungen in einer genauen Lokalisierung in einer bestimmten Schicht bzw. in einer bestimmten Mengenrelation zu zugeordneten nicht diffundierenden reduzierbaren farbbegebenden Verbindungen eingesetzt werden, die sich möglichst auch während einer längeren Lagerung des fotografi-
65

schen Aufzeichnungsmaterials nicht wesentlich ändern soll.

Als Ballastreste sind solche Reste anzusehen, die es ermöglichen, die erfindungsgemäßen Verbindungen in den üblicherweise bei fotografischen Materialien verwendeten hydrophilen Kolloiden diffusionsfest einzulagern. Hierzu sind vorzugsweise organische Reste geeignet, die im allgemeinen geradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppen mit im allgemeinen 8 bis 22 C-Atomen und gegebenenfalls auch carbocyclische oder heterocyclische aromatische Gruppen enthalten. Mit dem übrigen Molekülteil sind diese Reste entweder direkt oder indirekt, z. B. über eine der folgenden Gruppen verbunden; —NHCO—, —NHSO₂—, —NR—, wobei R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, —O— oder —S—. Zusätzlich kann der diffusionsfestmachende Rest auch wasserlöslichmachende Gruppen enthalten, wie z. B. Sulfogruppen oder Carboxylgruppen, die in bestimmten Fällen auch in anionischer Form vorliegen können. Da die Diffusionseigenschaften von der Molekülgröße der verwendeten Gesamtverbindung abhängen, genügt es in bestimmten Fällen, z. B. wenn das verwendete Gesamtmolekül groß genug ist, oder wenn die ED-Vorläuferverbindungen unter Verwendung sogenannter Ölbildner oder hochsiedender Kupplerlösungsmittel in emulgierter Form in die Schichten eingearbeitet werden, als Ballastreste auch kürzerkettige Reste, z. B. Isoamyl- oder tert.-Butylreste, zu verwenden.

Einige Beispiele für die erfindungsgemäß verwendeten nicht diffundierenden ED-Vorläuferverbindungen sind im folgenden aufgeführt:



Verb.	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1	CH(OCH ₃) ₂	Cl	H	COO-n-C ₁₂ H ₂₅
2	CH ₂ -O-C ₂ H ₅	CH ₃	H	COO-n-C ₁₆ H ₃₃
3		CH ₃	H	COO-n-C ₁₀ H ₂₁
4		OCH ₃	H	SO ₂ NH-(CH ₂) ₄ -O-
5	CH ₂ -O-CH ₂ -O-CH ₃	H	H	COO-n-C ₁₂ H ₂₅
6	CH ₂ Cl	H	COO-n-C ₁₆ H ₃₃	H
7		Cl	H	SO ₂ N(i-C ₃ H ₇) ₂

Tabelle (Fortsetzung)

5	Verb.	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
10	8	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	Cl	$\text{COO}-n-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$
15	9	$\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	$\text{NHCO}-n-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
20	10	CH_3	H	$\text{COO}-n-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	H
25	11	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	H	H	$\text{COO}-n-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$
30	12	CH_3	H	Cl	$\text{COO}-n-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$
	13	CH_3	CH_3	H	$\text{COO}-n-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$

35 Bei den erfindungsgemäßen ED-Verbindungen handelt es sich um α -substituierte Malonsäurediamide. Zu ihrer Herstellung geht man zweckmäßigerweise aus von aromatischen Aminen der Formel R^1-NH_2 , die mit Diethylmalonat unter Freisetzung von Ethanol kondensiert werden. Aus dem erhaltenen Malonsäurediamid wird nach bekannten Methoden die α -Brom-Verbindung hergestellt. Anschließend wird das Bromatom gegen den Rest $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^2$ ausgetauscht. Im folgenden wird das Herstellungsverfahren am Beispiel der Verbindung 2 erläutert.

Herstellung der Verbindung 2

45 a) 15,1 g 3-Amino-4-methyl-benzoesäure wurden in 150 ml Dimethylformamid mit 13,8 g Kaliumcarbonat und 30,5 g Hexadecylbromid versetzt und unter Rühren 2 h auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Abkühlung auf Raumtemperatur in einer Mischung aus 300 ml Methanol und 30 ml Wasser verrührt. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und nacheinander in 200 ml Wasser und 300 ml Methanol verrührt, erneut abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Ausbeute : 29 g.

50 b) 30 g der erhaltenen Verbindung und 6,4 g Malonsäurediethylester wurden allmählich auf 220 °C erhitzt unter Abdestillieren des abgespaltenen Ethanols und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 ml Methanol verrührt und abgesaugt. Nach nochmaligem Ausrühren mit 50 ml Cyclohexan wurden 11 g des Malonsäureanilids erhalten.

55 c) 6,5 g der unter b) erhaltenen Verbindung wurden in einer Suspension in 50 ml Eisessig unter Rühren mit 0,41 ml Brom versetzt. Das Gemisch wurde 15 min. auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe von 50 ml Methanol wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit Methanol gewaschen.

Ausbeute : 5,8 g.

60 Verbindung 2

65 Zu 13,5 g der unter c) erhaltenen Verbindung in 120 ml Dimethylacetamid wurden nacheinander 2,4 g Ethoxyessigsäure und 2,1 g Kaliumcarbonat zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann in ein Gemisch aus 300 ml Methanol, 30 ml Wasser und 10 ml Eisessig bei 10 °C eingegossen. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und

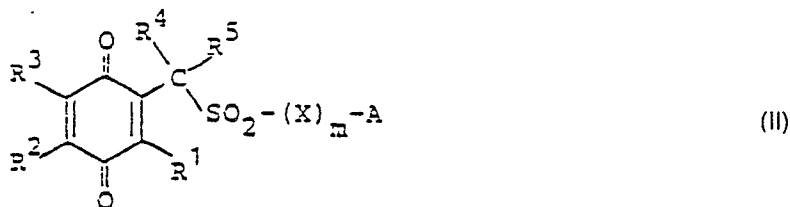
nacheinander mit 200 ml Wasser und 200 ml Methanol verrührt, abgesaugt, mit 50 ml Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute : 11 g.

Die erfindungsgemäßen ED-Vorläuferverbindungen sind den bekannten ED-Verbindungen, z. B. Ascorbylpalmitat, sowie auch den bekannten ED-Vorläuferverbindungen insofern überlegen, als sich mit ihnen innerhalb einer gegebenen Entwicklungszeit höhere Maximalfarbdichten bei gleichzeitig geringeren Minimalfarbdichten (Schleier) erzeugen lassen. Es mag dabei dahingestellt bleiben, ob die erhaltenen höheren Maximalfarbdichten auf eine leichte Abspaltung (Hydrolyse) des Acylrestes und damit auf eine raschere Verfügbarkeit der eigentlichen ED-Verbindungen oder auf deren höheres Reduktionsvermögen oder aber auf beide Einflüsse zurückzuführen ist.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen ED-Vorläuferverbindungen besteht darin, daß sie in einer oxidationsunempfindlichen Form vorliegen und erst bei der Entwicklung durch Behandlung mit wäßrigem Alkali in die eigentlichen ED-Verbindungen überführt werden (hydrolytische Abspaltung der Acylgruppe).

Die in Kombination mit den erfindungsgemäßen ED-Vorläuferverbindungen verwendeten reduzierbaren Farbabspalter setzen unter alkalischen Entwicklungsbedingungen durch Reduktion oder als Folge einer Reduktion einen diffusionsfähigen Farbstoff frei. Reduzierbare Farbabspalter sind beschrieben in DE-OS 2 809 716, in DE-OS 3 008 588, DE-OS 3 014 669, in EP-A 0 004 399 und in GB-A 8 012 242. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendete reduzierbare Farbabspalter entsprechen der folgenden Formel II :



worin bedeuten

R¹ Alkyl oder Aryl ;

R² Alkyl, Aryl oder eine Gruppierung, die zusammen mit R³ einen ankondensierten Ring vervollständigt ;

R³ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyl, Halogen wie Chlor oder Brom, Amino, Alkylamino, Dialkylamino einschließlich cyclischer Aminogruppen (wie Piperidino, Morpholino), Acylamino, Alkylthio, Alkoxy, Aroxy, Sulfo, oder eine Gruppierung, die zusammen mit R² einen ankondensierten Ring vervollständigt ;

R⁴ Alkyl ;

R⁵ Alkyl oder vorzugsweise Wasserstoff ;

A den Rest eines diffusionsfähigen Farbstoffes oder Farbstoffvorläufers ;

X ein bivalentes Bindeglied der Formel —R—(L)_p—(R)_q—, worin R einen Alkylrest mit 1-6 C-Atomen oder einen gegebenenfalls substituierten Arylen- oder Aralkylenrest bedeutet und wobei die beiden Reste R die gleiche Bedeutung oder voneinander verschiedene Bedeutungen haben können ;

L —O—, —CO—, —CONR⁶—, —SO₂NR⁶—, —O—CO—NR⁶—, —S—, —SO— oder —SO₂— (R⁶ = Wasserstoff oder Alkyl) ;

p 0 oder 1 ;

q 0 oder 1 ;

m 0 oder 1,

und wobei mindestens einer der Reste R¹, R², R³ und R⁴ einen Ballastrest enthält.

Die in Formel II durch R¹, R², R³ und R⁵ dargestellten Alkylreste können geradkettig oder verzweigt sein und enthalten in der Regel bis zu 18 C-Atome. Beispiele sind Methyl, n-Propyl, tert.-Butyl, Tetradecyl, Octadecyl. Die durch die genannten Reste R¹, R² und R³ dargestellten Arylreste sind beispielsweise Phenylgruppen, die substituiert sein können, z. B. durch langkettige Alkoxygruppen.

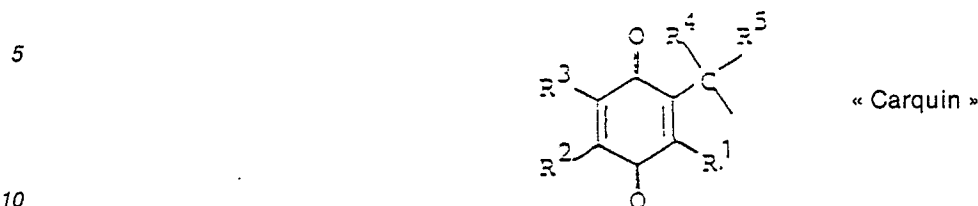
In einem durch R³ dargestellten Acylaminorest leitet sich die Acylgruppe ab von aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren. Bei den durch R² und R³ vervollständigten ankondensierten Ringen handelt es sich bevorzugt um carbocyclische Ringe, z. B. ankondensierte Benzol- oder Bicyclo-[2,2,1]-heptenringe.

Ein durch R⁴ dargestellter Alkylrest kann geradkettig oder verzweigt, substituiert oder unsubstituiert sein und bis zu 21 C-Atome enthalten. Beispiele sind Methyl, Nitromethyl, Phenylmethyl (Benzyl), Heptyl, Tridecyl, Pentadecyl, Heptadecyl, —C₂₁H₄₃.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäß verwendeten Farbabspalter sind solche, bei denen R¹, R² und R³ in einem chinoiden Trägerrest zusammen nicht mehr als 8, insbesondere nicht mehr als 5 C-Atome enthalten, und R⁴ einen Alkylrest mit mindestens 11 C-Atomen darstellt.

Bevorzugte Ausführungsformen sind weiterhin solche, bei denen R¹ einen Alkoxyphenylrest mit mindestens 12 C-Atomen in der Alkoxygruppe bedeutet und R², R³, R⁴ zusammen nicht mehr als 8 C-Atome enthalten.

Die bevorzugt verwendeten reduzierbaren Farbabspalter enthalten pro Farbstoffrest A einen diffusionsfestmachenden absplaltbaren chinoiden Trägerrest der Formel



worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵ die bereits angegebenen Bedeutungen haben.

Als Farbstoffreste sind grundsätzlich die Reste von Farbstoffen aller Farbstoffklassen geeignet, soweit sie genügend diffusionsfähig sind, um durch die Schichten des lichtempfindlichen Materials hindurch in die Bildempfangsschicht diffundieren zu können. Zu diesem Zweck können die Farbstoffreste mit einer oder mehreren alkalilöslichmachenden Gruppen versehen sein. Als alkalilöslichmachende Gruppen sind unter anderem geeignet Carboxylgruppen, Sulfogruppen, Sulfonamidgruppen sowie aromatische Hydroxylgruppen. Solche alkalilöslichmachende Gruppen können in den erfindungsgemäß verwendeten Farbabspaltern bereits vorgebildet sein oder erst aus der Abspaltung des Farbstoffrestes von dem mit Ballastgruppen behafteten Trägerrest resultieren. An Farbstoffen, die für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet sind, sind zu erwähnen: Azofarbstoffe, Azomethinfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, indigoide Farbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, einschließlich solcher Farbstoffe, die mit Metallionen komplexiert oder komplexierbar sind.

Unter den Resten von Farbstoffvorläufern sind die Reste solcher Verbindungen zu verstehen, die im Laufe der fotografischen Verarbeitung durch übliche oder zusätzliche Verarbeitungsschritte, sei es durch Oxidation, sei es durch Kupplung, durch Komplexbildung oder durch Freilegung einer auxochromen Gruppe in einem chromophoren System, beispielsweise durch Verseifung, in Farbstoffe übergeführt werden. Farbstoffvorläufer in diesem Sinn können sein leukofarbstoffe, Kuppler oder auch Farbstoffe, die im Laufe der Verarbeitung in andere Farbstoffe umgewandelt werden. Sofern nicht eine Unterscheidung zwischen Farbstoffresten und den Resten von Farbstoffvorläufern von wesentlicher Bedeutung ist, sollen letztere im folgenden auch unter der Bezeichnung Farbstoffreste verstanden werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial bei monochromatischen Verfahren mindestens eine, bei Verfahren zur Herstellung mehrfarbiger Bilder in der Regel mindestens drei bilderzeugende Schichteinheiten, von denen jede mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und eine dieser zugeordnete Kombination aus einer nicht diffundierenden reduzierbaren farbgebenden Verbindung und einer Elektronendonoverbindung enthält, wobei in mindestens einer Schichteinheit eine erfindungsgemäße ED-Vorläuferverbindung verwendet wird. In der Regel ist eine der Schichteinheiten überwiegend für blaues Licht empfindlich, eine weitere für grünes Licht und eine dritte für rotes Licht, wobei die zugeordneten farbgebenden Verbindungen jeweils komplementfärbige Bildfarbstoffe liefern.

Unter « Zuordnung » und « zugeordnet » wird verstanden, daß die gegenseitige Anordnung von Silberhalogenidemulsionen, ED-Verbindung bzw. ED-Vorläuferverbindung und Farbabspalter von solcher Art ist, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildmäßige Übereinstimmung zwischen dem gebildeten Silberbild und dem Verbrauch an ED-Verbindung einerseits sowie zwischen der nicht verbrauchten ED-Verbindung und Farbabspalter andererseits zuläßt, so daß in Übereinstimmung mit dem nicht entwickelten Silberhalogenid eine bildweise Verteilung von diffusionsfähigem Farbstoff erzeugt wird. Hierzu müssen lichtempfindliches Silberhalogenid und Kombination aus Farbabspalter und ED-Verbindung nicht notwendigerweise in derselben Schicht vorliegen; sie können auch in zueinander benachbarten Schichten untergebracht sein, die jeweils der gleichen Schichteinheit angehören.

Um eine hinreichende Wechselwirkung zwischen dem Farbabspalter und der zugeordneten ED-Vorläuferverbindung zu gewährleisten, empfiehlt es sich, diese beiden Verbindungen einer Kombination in der gleichen Schicht unterzubringen, die jedoch nicht mit der zugeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht identisch sein muß. Die Tatsache, daß die erfindungsgemäßen ED-Vorläuferverbindungen unter neutralen Bedingungen hydrolysestabil und somit auch oxidationsunempfindlich sind, macht diese Verbindungen besonders geeignet für die Verwendung in einem gemeinsamen Emulgat (zusammen mit dem Farbabspalter), während übliche ED-Verbindungen unter vergleichbaren Bedingungen eine zu hohe Oxidationsempfindlichkeit aufweisen, so daß sie nicht mit den Farbabspaltern in dem gleichen Emulgat verwendet werden können.

Für die Einarbeitung der erfindungsgemäßen ED-Vorläuferverbindungen sind alle Methoden geeignet, nach denen üblicherweise hydrophobe Verbindungen in fotografischen Schichten eingearbeitet werden, d. h. es kommen die üblichen Emulgiertechniken in Frage, z. B. Methoden, nach denen fotografische Hilfsstoffe den Gießlösungen in Form von Emulgatoren unter Verwendung sogenannter Ölbildner zugesetzt werden. Zu vermeiden sind hierbei zweckmäßigerweise alle Methoden, bei denen die Verwendung von Alkali unvermeidlich ist.

Der reduzierbare Farbabspalter wird in einer Schicht in der Regel in einer solchen Menge verwendet,

die ausreicht, um ein Farbbild mit möglichst hoher maximaler Farbdichte zu erzeugen, beispielsweise in einer Menge von $1-20 \cdot 10^{-4}$ Mol/m². Die erfindungsgemäße ED-Vorläuferverbindung ist in der Menge an diejenige des Farbabspalters angepaßt. Sie soll groß genug sein, um eine möglichst hohe maximale Farbdichte zu erzielen, d. h. um eine möglichst vollständige Reduktion des Farbabspalters bewirken zu können. Andererseits soll sie auch nicht wesentlich höher sein als hierzu erforderlich, so daß das aus ihre resultierende Reduktionsmittel an den belichteten Stellen durch die Entwicklung des belichteten Silberhalogenids möglichst vollständig verbraucht werden kann. Die im Einzelfall günstigsten Mengenverhältnisse zwischen Silberhalogenid, ED-Vorläuferverbindung und Farbabspalter werden zweckmäßigerweise anhand von Routineversuchen ermittelt. Brauchbare Ergebnisse können beispielsweise erhalten werden, wenn die ED-Vorläuferverbindung jeweils in der 0,5-5-fachen molaren Menge, bezogen auf den Farbabspalter, vorliegt. Das geeignete Mengenverhältnis zwischen Silberhalogenid und zugeordnetem Farbabspalter liegt etwa im Bereich von 2-20 Mol Silberhalogenid pro Mol Farbabspalter.

Zwischen verschiedenen Schichteinheiten sind zweckmäßigerweise Trennschichten vorhanden, die Verbindungen enthalten können, die mit diffundierenden Entwicklungsprodukten zu reagieren und deren Diffusion aus einer Schichteinheit in eine andere zu unterbinden vermögen. Dies trägt dazu bei, daß die Zuordnung jeweils auf eine Schichteinheit begrenzt bleibt. Derartige Verbindungen sind bekannt, hierfür eignen sich beispielsweise nicht diffundierende Hydrochinonderivate sowie beispielsweise die in der Publikation « Research Disclosure No. 17842 » (Februar 1979) beschriebenen « scavenger compounds ». Nicht zuletzt können auch die erfindungsgemäßen ED-Vorläuferverbindungen diese Funktion übernehmen und zwar unabhängig von der Art der verwendeten Farbgebenden Verbindung (Farbkuppler, Farbabspalter), wenn die erfindungsgemäßen ED-Vorläuferverbindungen als sogenannte Scavenger in eine Trennschicht zwischen verschiedenen Schichteinheiten eingelagert werden.

Die Wechselwirkung zwischen dem belichteten Silberhalogenid und der ED-Verbindung wird im allgemeinendurch die oxidierte Form des zur Anwendung gelangenden Silberhalogenidentwicklungsmittels bewerkstelligt. Letzteres wird bei der Entwicklung bildmäßig oxidiert und das Oxidationsprodukt ist seinerseits in der Lage, die ED-Verbindung zu oxidieren und damit der Reaktion mit dem Farbabspalter zu entziehen.

Als Silberhalogenidentwicklungsmittel kommen beispielsweise in Frage Hydrochinon und dessen Derivate, Brenzkatechin und dessen Derivate, p-Phenylendiaminderivate und 3-Pyrazolidon-Verbindungen, insbesondere 1-Phenyl-3-pyrazolidon, 1-Phenyl-4,4-dimethyl-3-pyrazolidon, 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-phenyl-3-pyrazolidon, 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolidon, 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidon, 1-Phenyl-4,4-bis-(hydroxymethyl)-3-pyrazolidon, 1,4-Dimethyl-3-pyrazolidon, 4-Methyl-3-pyrazolidon, 4,4-Dimethyl-3-pyrazolidon, 1-(3-Chlorphenyl)-4-methyl-3-pyrazolidon, 1-(4-Chlorphenyl)-4-methyl-3-pyrazolidon, 1-(3-Chlorphenyl)-3-pyrazolidon, 1-(4-Chlorphenyl)-3-pyrazolidon, 1-(4-Tolyl)-4-methyl-3-pyrazolidon, 1-(4-Tolyl)-4-hydroxymethyl-4-methyl-3-pyrazolidon, 1-(3-Tolyl)-3-pyrazolidon, 1-(3-Tolyl)-4,4-dimethyl-3-pyrazolidon, 1-(2-Trifluorethyl)-4,4-dimethyl-3-pyrazolidon und 5-Methyl-3-pyrazolidon, einschließlich solcher Derivate des 3-Pyrazolidons, die in verkappter Form vorliegen, beispielsweise acetylierte Phenidonderivate.

Auch läßt sich eine Kombination von verschiedenen Silberhalogenidentwicklungsmitteln verwenden. Die Silberhalogenidentwicklungsmittel können in einer alkalischen Entwicklerzubereitung oder auch ganz oder teilweise in einer oder mehreren Schichten des zu verarbeitenden farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials enthalten sein.

Zur Durchführung des Farbdiffusionsübertragungsverfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung wird in der Regel ein lichtempfindliches Element verwendet, das eine oder mehrere Silberhalogenidemulsionsschichteinheiten sowie die diesen zugeordneten reduzierbaren Farbabspalter und ED-Verbindungen bzw. deren Vorläufer enthält, und ein Bildempfangselement, in dem durch die bildmäßige Übertragung der freigesetzten Farbstoffe das gewünschte Farbbild erzeugt wird. Hierzu ist es erforderlich, daß zwischen dem lichtempfindlichen Element und dem Bildempfangselement mindestens während eines endlichen Zeitraumes innerhalb der Entwicklungszeit ein fester Kontakt besteht, so daß die in dem lichtempfindlichen Element als Folge der Entwicklung erzeugte bildmäßige Verteilung an diffundierenden Farbstoffen auf das Bildempfangselement übertragen werden kann. Der Kontakt kann hergestellt werden, nachdem die Entwicklung in Gang gesetzt worden ist, oder er kann bereits hergestellt worden sein, bevor die Entwicklung beginnt. Letzteres ist beispielsweise der Fall, falls zur Durchführung des Farbdiffusionsübertragungsverfahrens ein sogenanntes integrales Aufzeichnungsmaterial verwendet wird, in dem das lichtempfindliche Element und das Bildempfangselement eine integrale Einheit bilden, im folgenden auch als Monoblattmaterial bezeichnet, die auch nach Beendigung des Entwicklungsvorganges weiter bestehen bleiben kann, wenn eine Abtrennung des lichtempfindlichen Elements vom Bildempfangselement auch nach erfolgtem Farbübertrag nicht vorgesehen ist. Eine solche Ausführungsform ist beispielsweise beschrieben in der DE-OS 2 019 430.

Das Bildempfangselement kann demnach Bestandteil des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials sein, z. B. in Gestalt einer Bildempfangsschicht, die unterhalb des lichtempfindlichen Elementes auf einem transparenten Träger angeordnet ist, wobei sich zweckmäßigerweise zwischen der Bildempfangsschicht und dem lichtempfindlichen Element eine lichtundurchlässige, vorzugsweise lichtreflektierende Bindemittelschicht befindet. Die Bildempfangsschicht, die bei einer anderen Ausgestaltung des Farbübertragungsverfahrens aber auch einer anderen Ausgestaltung des Farbübertragungsverfahrens aber

auch auf einem separaten Träger angeordnet sein kann (Bildempfangsblatt), enthält in der Regel in bekannter Weise ein basisches Beizmittel für diffundierende anionische (saure) Farbstoffe.

Als Beizmittel für saure Farbstoffe dienen vorzugsweise langkettige quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen oder tertiäre Sulfoniumverbindungen, z. B. solche, wie sie beschrieben sind in US 3 271 147 und US 3 271 148. Ferner können auch bestimmte Metallsalze und deren Hydroxide, die mit den sauren Farbstoffen schwerlösliche Verbindungen bilden, verwendet werden. Die Farbstoffbeizmittel sind in der Empfangsschicht in einem der üblichen hydrophilen Bindemittel dispergiert, z. B. in Gelatine, Polyvinylpyrrolidon, ganz oder partiell hydrolysierten Celluloseestern. Selbstverständlich können auch manche Bindemittel als Beizmittel fungieren, z. B. Mischpolymerisate oder Polymerisatgemische von Vinylalkohol und N-Vinylpyrrolidon, wie beispielsweise beschrieben in der DE-AS 1 130 284, ferner solche, die Polymerisate von stickstoffhaltigen quaternären Basen darstellen, z. B. Polymerisate von N-Methyl-2-vinylpyridin, wie beispielsweise beschrieben in US 2 484 430. Weitere brauchbare beizende Bindemittel sind beispielsweise Guanylhydrazonderivate von Alkylvinylketonpolymerisaten, wie beschrieben in US 2 882 156, oder Guanylhydrazonderivate von Acylstyrolpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in DE-OS 2 009 498.

Im allgemeinen wird man jedoch auch den zuletzt genannten beizenden Bindemitteln andere Bindemittel, z. B. Gelatine, zusetzen. Weitere polymere Beizmittel sind beschrieben etwa in US 3 709 690, DE-OS 2 315 304, DE-OS 2 445 782, DE-OS 2 551 786 und DE-OS 2 631 521.

Das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial kann darüber hinaus noch saure Schichten und sogenannte Brems- oder Verzögerungsschichten enthalten, die zusammen ein sogenanntes integrales Neutralisationssystem bilden. Ein solches integrales Neutralisationssystem kann in bekannter Weise zwischen dem Schichtträger und der darauf angeordneten Bildempfangsschicht angeordnet sein oder an einer anderen Stelle im Schichtverband, z. B. oberhalb der lichtempfindlichen Schichten, d. h. jenseits dieser lichtempfindlichen Schichten, von der Bildempfangsschicht aus betrachtet. Das Neutralisationssystem ist normalerweise so orientiert, daß sich die Brems- oder Verzögerungsschicht zwischen der Säureschicht und der Stelle befindet, an der eine alkalische Entwicklungsflüssigkeit oder -paste zur Einwirkung gebracht wird. Solche Säureschichten, Bremsschichten usw. aus beiden bestehenden Neutralisationssystemen sind beispielsweise bekannt aus US 2 584 030, US 2 983 606, US 3 362 819, US 3 362 821, DE-OS 2 455 762, DE-OS 2 601 653, DE-OS 2 716 505, DE-OS 2 816 878. Ein solches Neutralisationssystem kann in bekannter Weise auch zwei oder mehrere Bremsschichten enthalten.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann in einer besonderen Ausgestaltung des weiteren eine oder mehrere für wäßrige Flüssigkeiten durchlässige pigmenthaltige opake Schichten enthalten. Diese können zwei Funktionen erfüllen:

Einerseits kann hierdurch der unerwünschte Zutritt von Licht zu lichtempfindlichen Schichten unterbunden werden und andererseits kann eine solche Pigmentschicht — insbesondere, wenn ein helles oder weißes Pigment, z. B. TiO_2 verwendet wird — für das erzeugte Farbbild einen ästhetisch angenehmen Hintergrund bilden. Integrale farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mit einer solchen Pigmentschicht sind bekannt, z. B. aus US 2 543 181 und DE-AS 1 924 430. Anstelle einer vorgebildeten opaken Schicht können auch Mittel vorgesehen sein, um solche Schicht erst im Verlauf des Entwicklungsverfahrens zu erzeugen. Entsprechend den beiden erwähnten Funktionen können derartige Pigmentschichten aus zwei oder mehreren Teilschichten aufgebaut sein, von denen eine beispielsweise ein weißes Pigment und die andere beispielsweise ein dunkles, lichtabsorbierendes Pigment, z. B. Ruß, enthält.

Bei einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist das fotografische Material ein integrales farbfotografisches Auszeichnungsmaterial für die Durchführung des Farbdiffusionsübertragungsverfahrens und weist beispielsweise folgende Schichtelemente auf:

- 1) einen transparenten Schichtträger
- 2) eine Bildempfangsschicht
- 3) eine lichtreflektierende Schicht
- 4) ein lichtempfindliches Element mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und einer dieser zugeordneten Kombination aus reduzierbarem Farbabspalter und ED-Vorläuferverbindung
- 5) eine Verzögerungsschicht
- 6) eine saure Polymerschicht
- 7) einen transparenten Schichtträger.

Das Monoblattmaterial kann dabei in der Weise zusammengesetzt werden, daß getrennt voneinander zwei verschiedene Teile hergestellt werden, nämlich der lichtempfindliche Teil (Schichtelemente 1-4) und das Abdeckblatt (Schichtelemente 5-7), die dann schichtseitig aufeinandergelegt und miteinander verbunden werden, gegebenenfalls unter Verwendung von Abstandsstreifen, so daß zwischen den beiden Teilen ein Raum für die Aufnahme einer genau bemessenen Menge einer Entwicklerzubereitung gebildet wird. Die Schichtelemente 5 und 6, die zusammen das Neutralisationssystem bilden, können auch, allerdings in vertauschter Reihenfolge, zwischen dem Schichtträger und der Bildempfangsschicht des lichtempfindlichen Teils angeordnet sein.

Es können weiterhin Mittel vorgesehen sein, um eine Entwicklerzubereitung zwischen den lichtemp-

findlichen Teil und das Abdeckblatt einzuführen, z. B. in Form eines seitlich angeordneten, aufspaltbaren Behälters, der bei Einwirkung mechanischer Kräfte seinen Inhalt zwischen zwei benachbarte Schichten des Monoblattmaterials ergießt.

- Die Entwicklerzubereitung kann außer dem wäßrigen Alkali noch Entwicklerverbindungen enthalten, die jedoch auf die Art der farbgebenden Verbindungen abzustimmen sind. Weitere mögliche Bestandteile der Entwicklerzubereitung sind Verdickungsmittel zur Steigerung der Viskosität, z. B. Hydroxyethylcellulose, Silberhalogenidlösungsmittel, z. B. Natriumthiosulfat, oder eine der in DE-OS 2 126 661 beschriebenen Bis-sulfonylalkan-Verbindungen, Trübungsmittel zur Erzeugung von opaken Schichten, z. B. Pigmente von TiO_2 , ZnO , Bariumsulfat, Bariumstearat oder Kaolin. Alternativ oder zusätzlich können einige dieser Bestandteile auch in eine oder mehrere Schichten des erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials eingelagert sein.

Beispiel 1

15 Lichtempfindliches Element

Auf einen beidseitig mit Polyethylen beschichteten Papierträger wurden nacheinander folgende Schichten aufgetragen. Alle Angaben beziehen sich auf 1 m^2 .

1. Eine rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsionsschicht aus 0,5 g AgNO_3 mit 0,3 g des Farbabspalters A (= Verbindung 2 aus DE-OS 2 854 946), 0,16 g ED-Verbindung 2, 0,46 g palmitinsäurediethylamid (gemeinsamer Ölbildner für A und ED-Verbindung) und 1,15 g Gelatine.

2. Eine Schutzschicht mit 0,6 g Monoacetylierungsprodukt von 4-Methyl-1-phenyl-3-pyrazolidon, 0,12 g 2-Isooctadecyl-5-sulfohydrochinon und 0,6 g Gelatine.

3. Eine Härtungsschicht mit 0,1 g Gelatine und 0,12 g Härtungsmittel D.

25 Bildempfangsblatt

Auf einen beidseitig mit Polyethylen beschichteten Papierträger wurden folgende Schichten aufgetragen. Die Angaben beziehen sich auf 1 m^2 .

1. Eine Beizschicht mit 6 g eines Polyurethans gemäß Beispiel 3 der DE-OS 2 631 521 und 5 g Gelatine.

2. Eine Härtungsschicht mit 0,1 g Gelatine und 0,15 g Härtungsmittel D.

Das bildmäßig belichtete lichtempfindliche Element und das Bildempfangsblatt wurden mit einer Behandlungslösung der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung getränkt und schichtseitig zusammengepreßt :

921 g H_2O
 25 g 2,2-Methylpropyl-1,3-propandiol
 20 g 1,4-Cyclohexandimethanol 50 %ig
 3 g KBr
 40 g KOH

Nach einer Kontaktzeit von 2 min wurden die Blätter voneinander getrennt und das Bildempfangsblatt 30 s gewässert. Nach der Trocknung wurden die $D_{\min}/D_{\max}$ -Werte des positiven blaugrünen Bildes gemessen.

Beispiele 2 bis 4

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1 angegeben, wobei jedoch anstelle des dort beschriebenen lichtempfindlichen Elementes solche verwendet wurden, die anstelle der ED-Verbindung 2 weitere erfindungsgemäße ED-Vorläuferverbindungen in der gleichen molaren Menge enthielten.

Die Ergebnisse ($D_{\min}/D_{\max}$) sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt :

Tabelle

55

ED-Verbindung	$D_{\min}$	$D_{\max}$
---------------	------------	------------

60

2	0,14	2,24
---	------	------

11	0,29	2,27
----	------	------

12	0,16	2,06
----	------	------

65

13	0,15	2,36
----	------	------

Beispiel 5 (nicht erfindungsgemäß)

Ein lichtempfindliches Element eines fotografischen Aufzeichnungsmaterial gemäß der Erfindung wurde dadurch hergestellt, daß auf einem transparenten Träger aus Polyethylenterephthalat folgende Schichten nacheinander aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich dabei jeweils auf 1 m².

1. Blausensibilisierte AgBr-Negativemulsion aus 0,5 g AgNO₃, mit 0,357 g Verbindung B (Gelbfarbstoff freisetzende Verbindung), 0,306 g Verbindung E (ED-Verbindung 4 aus DE-OS 3 006 268) 0,663 g Palmitinsäurediethylamid (Ölbildner) und 1,164 g Gelatine.

2. Gelbfilterschicht mit 0,16 g Gelbfarbstoff Solvent Yellow 29 (C.I. 21230), 0,07 g 2-iso-Octadecyl-5-sulfo-hydrochinon (Scavenger) und 1,0 g Gelatine.

3. Grünsensibilisierte AgBr-Negativemulsion aus 0,5 g AgNO₃, mit 0,314 g Verbindung C (Purpurfarbstoff freisetzende Verbindung), 0,223 g Verbindung E, 0,537 g Diethylauramid (Ölbildner) und 1,037 g Gelatine.

4. Zwischenschicht mit 0,4 g 2-iso-Octadecyl-5-sulfo-hydrochinon, 0,60 g Acetylierungsprodukt von 4-Methyl-1-phenylpyrazolidon(3) (Entwickler) und 1,0 g Gelatine.

5. Rotsensibilisierte AgBr-Negativemulsion aus 0,5 g AgNO₃, mit 0,30 g Verbindung A (Blaugrünfarbstoff freisetzende Verbindung), 0,162 g Verbindung E, 0,462 g Palmitinsäure-diethylamid und 0,962 g Gelatine.

6. Schutzschicht mit 0,6 g Gelatine

7. Opake lichtreflektierende Schicht mit 18 g TiO₂ und 2,57 g Gelatine.

8. Schutzschicht mit 4,0 g Gelatine.

9. Bildempfangsschicht mit 2,08 g eines polymeren Beizmittels aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und N-Ethyldiethanolamin, quaterniert mit Epichlorhydrin gemäß DE-OS 2 631 521, Beispiel 1, und 5,2 g Gelatine.

10. Schutz- und Härtungsschicht mit 1,2 g Verbindung D (Härtungsmittel) und 0,6 g Gelatine.

Das Aufzeichnungsmaterial wurde durch den transparenten Träger hindurch hinter einem üblichen Graukeil belichtet und in einer offenen Schale bei 22 °C 2 min. mit einem Bad der folgenden Zusammensetzung entwickelt :

921 g H₂O
25 g 2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiol
20 g 1,4-Cyclohexandimethanol 50 %ig
3 g KBr
40 g KOH

Anschließend wurde 5 min gewässert und getrocknet.

Beispiele 6 und 7 (Erfindungsgemäß)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 5 angegeben, wobei jedoch anstelle des dort beschriebenen lichtempfindlichen Elementes solche verwendet wurden, die als Scavenger in den Schichten 2 und 4 1,5 g einer der erfindungsgemäßen Verbindungen 2 bzw. 13 sowie jeweils 1,5 g Dibutylphthalat als Ölbildner enthielten. Verarbeitet wurde wie in Beispiel 5.

Die nach den Beispielen 5, 6 und 7 erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien lieferten Übertragsbilder vergleichbar guter Farbtrennung.

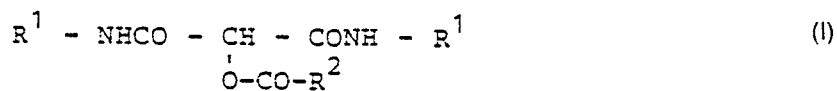
Wurden die Aufzeichnungsmaterialien vor der Entwicklung 3 d einem Klima von 60 °C (mit unregelmäßiger Feuchte) ausgesetzt und anschließend verarbeitet wie in Beispiel 5 beschrieben, so erhielt man Übertragsbilder, die im Verhältnis zu den frisch entwickelten Proben folgenden prozentualen Schleieranstieg zeigten (positive Werte bedeuten Schleieranstieg) :

Verbindung	Dmin		
	B	G	R
2-Isooctadecyl-hydro-chinonsulfosäure (Vergleich)	+ 7	+ 10	+ 19
2	- 2	+ 3	+ 4
13	+ 2	+ 4	+ 5

Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die erfindungsgemäßen Verbindungen wegen der wesentlich geringeren Schleiertendenz besonders vorteilhaft auch als Oxformfänger (Scavenger) in fotografischen Schichten einzusetzen.



1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und einer dieser zugeordneten nicht diffundierenden farbgebenden Verbindung, das in mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht oder einer nicht lichtempfindlichen Bindemittelschicht eine nicht diffundierende Elektronendonorvorläuferverbindung (ED-Vorläuferverbindung) enthält, aus der unter alkalischen Entwicklungsbedingungen eine nicht diffundierende ED-Verbindung gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die ED-Vorläuferverbindung der folgenden Formel I entspricht :



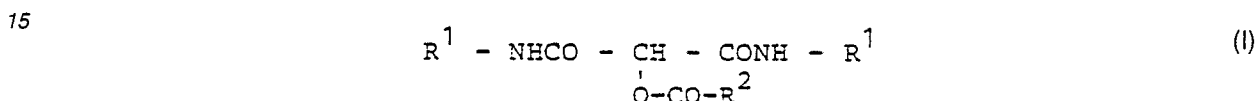
worin bedeuten :

R¹ eine carbocyclische oder heterocyclische aromatische Gruppe ; und

R² Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Acyl ;

wobei wenigstens einer der Reste R¹ und R² einen Ballastrest enthält.

2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und einer dieser zugeordneten Kombination aus einer nicht diffundierenden reduzierbaren farbgebenden Verbindung, die im reduzierten Zustand unter den alkalischen Entwicklungsbedingungen einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermag, und einer nicht diffundierenden Elektronendonator-Vorläuferverbindung (ED-Vorläuferverbindung), aus der unter den alkalischen Entwicklungsbedingungen eine nicht diffundierende Elektronendonatorverbindung (ED-Verbindung) gebildet wird, die unter den alkalischen Entwicklungsbedingungen die nicht diffundierende farbgebende Verbindung zu reduzieren vermag, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufzeichnungsmaterial als ED-Vorläuferverbindung eine Verbindung der folgenden Formel I enthält :



20 worin bedeuten :

R¹ eine carbocyclische oder heterocyclische aromatische Gruppe, und

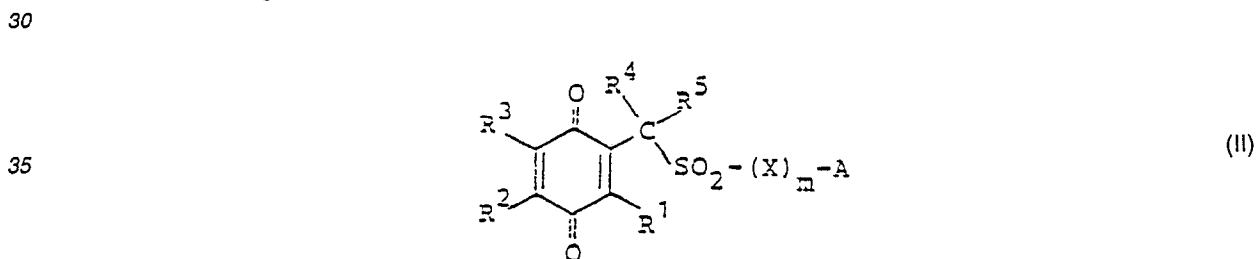
R² Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Acyl

wobei wenigstens einer der Reste R¹ und R² einen Ballastrest enthält.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe bedeutet.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R² ein Carbamoylrest ist oder ein Acylrest, der sich von einer aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure ableitet.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht diffundierende reduzierbare farbgebende Verbindung eine Verbindung der folgenden Formel II verwendet wird



40 worin bedeuten

R¹ Alkyl oder Aryl,

R² Alkyl, Aryl oder eine Gruppierung, die zusammen mit R³ einen ankondensierten Ring vervollständigt ;

- R³ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyl, Halogen, Amino, Alkylamino, Dialkylamino einschließlich cyclischer Aminogruppen, Acylamino, Alkylthio, Alkoxy, Aroxy, Sulfo, oder eine Gruppierung, die zusammen mit R² einen ankondensierten Ring vervollständigt ;

R⁴ Alkyl ;

R⁵ Wasserstoff ;

A den Rest eines diffusionsfähigen Farbstoffes oder Farbstoffvorläufers ;

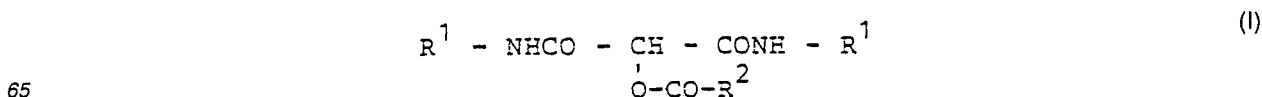
- X ein bivalentes Bindeglied ; und

m 0 oder 1.

Claims

55

1. Colour-photographic recording material having at least one light-sensitive silver halide emulsion layer and a non-diffusing colour-providing compound associated therewith, which material contains, in at least one light-sensitive silver halide emulsion layer or non-light-sensitive binder layer, a non-diffusing electron donor precursor compound (ED precursor compound), from which a non-diffusing ED compound is formed under alkaline development conditions, characterised in that the ED precursor compound corresponds to the following formula I :



65

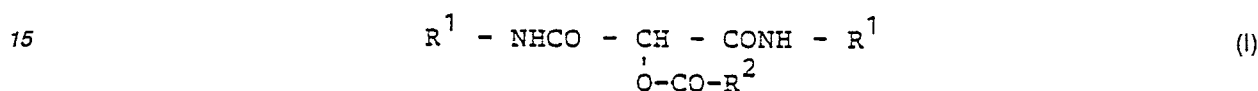
wherein :

R¹ denotes a carbocyclic or heterocyclic aromatic group ; and

R² denotes hydrogen, alkyl, alkenyl, aryl or acyl ;

at least one of the radicals R¹ and R² containing a ballast radical.

2. Colour-photographic recording material having at least one light-sensitive silver halide emulsion layer and, associated therewith, a combination of a non-diffusing reducible colourproviding compound which, in the reduced state, is capable of releasing a diffusible dye under the alkaline development conditions, and a non-diffusing electron donor precursor compound (ED precursor compound), from which a non-diffusing electron donor compound (ED compound) is formed under the alkaline development conditions, which ED compound is capable of reducing the non-diffusing colour-providing compound under the alkaline development conditions, characterised in that the recording material contains, as the ED precursor compound, a compound of the following formula I :



wherein :

R¹ denotes a carbocyclic or heterocyclic aromatic group and

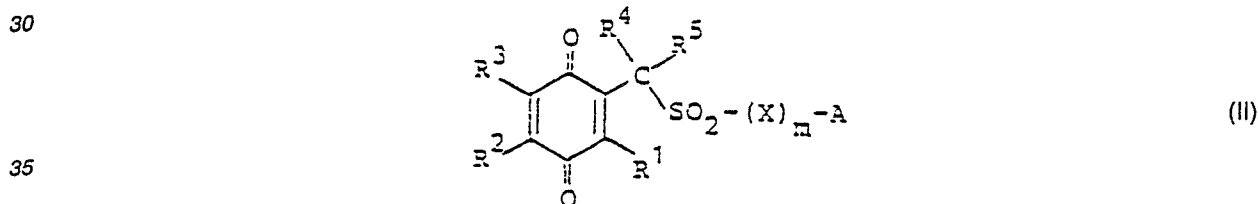
R² denotes hydrogen, alkyl, alkenyl or acyl,

at least one of the radicals R¹ and R² containing a ballast radical.

3. Recording material according to Claim 1 or 2, characterised in that R¹ denotes an optionally substituted phenyl group.

4. Recording material according to Claim 1 or 2, characterised in that R² is a carbamoyl radical or an acyl radical which is derived from an aliphatic or aromatic carboxylic acid.

5. Recording material according to Claim 2, characterised in that a compound of the following formula II



wherein

R¹ denotes alkyl or aryl,

R² denotes alkyl, aryl or a grouping which, together with R³, completes a fused-on ring ;

R³ denotes hydrogen, alkyl, aryl, hydroxyl, halogen, amino, alkylamino, dialkylamino including cyclic amino groups, acylamino, alkylthio, alkoxy, aroxy, sulpho, or a grouping which, together with R², completes a fused-on ring ;

R⁴ denotes alkyl ;

R⁵ denotes hydrogen ;

A denotes the radical of a diffusible dye or dye precursor ;

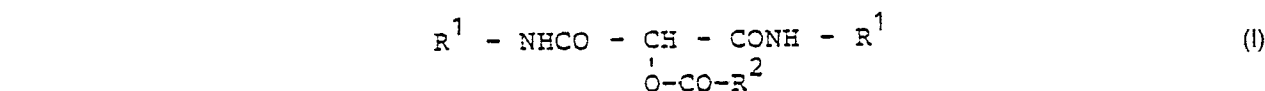
X denotes a bivalent binding link ; and

m denotes 0 or 1,

is used as the non-diffusing reducible colour-providing compound.

Revendications

1. Matériau d'enregistrement photographique couleur comportant au moins une couche photosensible d'émulsion d'halogénure d'argent et un composé chromogène non diffusible associé à celle-ci, qui contient dans au moins une couche sensible d'émulsion d'halogénure d'argent ou dans une couche non sensible de liant un composé précurseur de donneur d'électrons (composé précurseur de DE), à partir duquel il se forme dans les conditions du développement alcalin un composé DE non diffusible, caractérisé en ce que le composé précurseur de DE répond à la formule I suivante :



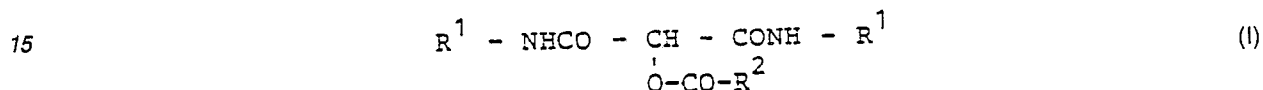
dans laquelle :

R¹ représente un groupe aromatique carbocyclique ou hétérocyclique ; et

R² représente l'hydrogène ou un groupe alkyle, alcényle, aryle ou acyle ;

l'un au moins des restes R¹ et R² contenant un reste de lestage.

- 5 2. Matériau d'enregistrement photographique couleur comportant au moins une couche sensible d'émulsion d'halogénure d'argent et, en association avec celle-ci, une combinaison d'un composé chromogène réductible non diffusible, capable à l'état réduit de libérer dans les conditions alcalines de développement un colorant diffusible, et d'un composé précurseur de donneur d'électrons (composé précurseur de DE) non diffusible, à partir duquel il se forme dans les conditions alcalines de développement un composé donneur d'électrons (composé DE) non diffusible, capable dans les conditions alcalines de développement de réduire le composé chromogène non diffusible, caractérisé en ce que le matériau contient comme composé précurseur de DE un composé de formule I suivante :



dans laquelle :

- 20 R¹ représente un groupe aromatique carbocyclique ou hétérocyclique, et

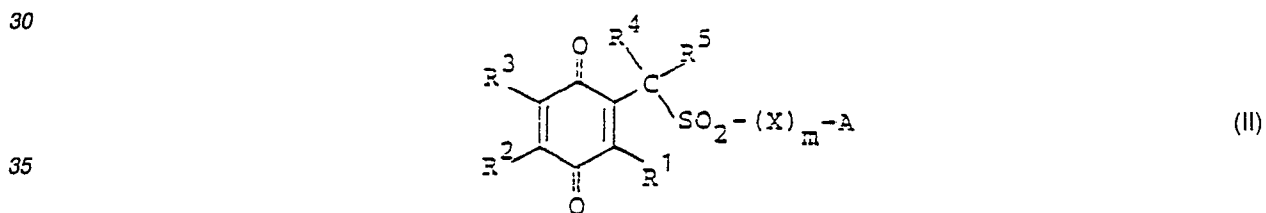
R² représente l'hydrogène ou un groupe alkyle, alcényle ou acyle,

l'un au moins des restes R¹ et R² contenant un reste de lestage.

3. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que R¹ représente un groupe phényle éventuellement substitué.

- 25 4. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que R² est un reste carbamoyle ou un reste acyle dérivé d'un acide carboxylique aliphatique ou aromatique.

5. Matériau d'enregistrement selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on utilise comme composé chromogène réductible non diffusible un composé de formule II suivante :



dans laquelle :

R¹ représente un groupe alkyle ou aryle ;

- 40 R² représente un groupe alkyle ou aryle ou un groupement qui complète avec R³ un noyau accolé ;

R³ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle, aryle, hydroxyle, amino, alkylamino, dialkylamino, y compris les groupes amino cycliques, acylamino, alkylthio, alcoxy, aroxy, sulfo ou un groupement qui complète avec R³ un noyau accolé ;

R⁴ représente un groupe alkyle ;

- 45 R⁵ représente l'hydrogène ;

A représente le reste d'un colorant ou précurseur de colorant diffusible ;

X représente un groupe de liaison bivalent ; et

m est égal à 0 ou à 1.

50

55

60

65