

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 176 845
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85111669.9

(51) Int. Cl.⁴: **G 03 C 7/26**
//C07C103/38

(22) Anmeldetag: 16.09.85

(30) Priorität: 27.09.84 DE 3435443

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.04.86 Patentblatt 86/15

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

(51) Anmelder: AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft

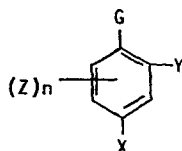
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Renner, Günter, Dr.
Wagnerstrasse 50
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

(72) Erfinder: Liebe, Werner, Dr.
Am Thelenhof 28
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(54) **Fotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

(57) Zur Verbesserung der Lichtstabilität von aus fotografischen Kupplern, insbesondere Gelbkupplern, erzeugten Bildfarbstoffen eignen sich Verbindungen der folgenden Struktur



worin bedeuten

G -OH oder eine alkalilabile Vorläufergruppe

X einen nicht abspaltbaren Substituenten

Y -O-Alkyl, -SO₂-NR¹-R², -CO-NR¹-R²

-NR¹-CO-R³, -NR¹-SO₂-R³

R¹ H oder Alkyl

R² Alkyl, Aralkyl oder Aryl

R³ Alkoxy, Aroxy, Alkylamino, Arylamino oder R²

Z H, Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Acylamino

n 1 oder 2.

EP 0 176 845 A2

AGFA-GEVAERT
Aktiengesellschaft
Patentabteilung

D 5090 Leverkusen 1
Hs/klu/c

Fotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungs-
material mit mindestens einer Silberhalogenidemulsions-
schicht, das neuartige Lichtschutzmittel für die bei
5 der chromogenen Entwicklung erzeugten Bildfarbstoffe,
insbesondere für gelbe oder pupurfarbene Azomethin-
farbstoffe enthält.

Es ist bekannt, farbige fotografische Bilder durch
chromogene Entwicklung herzustellen, d.h. dadurch,
10 daß man bildmäßig belichtete Silberhalogenidemulsions-
schichten in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels
geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen - soge-
nannter Farbentwickler - entwickelt, wobei das in Über-
einstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxidations-
15 produkt der Entwicklersubstanzen mit dem Farbkuppler
unter Bildung eines Farbstoffbildes reagiert. Als
Farbentwickler werden gewöhnlich aromatische, primäre
Aminogruppen enthaltende Verbindungen, insbesondere
solche vom p-Phenylendiamintyp, verwendet.

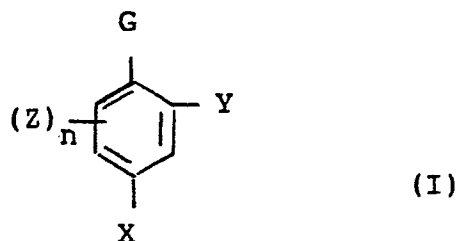
- Es ist auch bekannt, daß die durch chromogene Entwicklung erzeugten Bildfarbstoffe in unterschiedlichem Ausmaß unter dem Einfluß der Umweltbedingungen gewisse Veränderungen erleiden. Besonders auffällig ist dies, was die Einwirkung von Licht betrifft. Bekanntlich bleichen hierbei die aus Pyrazolonkupplern erzeugten Purpurfarbstoffe besonders stark aus, während sich die aus phenolischen Kupplern erzeugte Blaugrünfarbstoffe in dieser Hinsicht als besonders wenig anfällig erwiesen.
- 10 Es hat nicht an Versuchen gefehlt diesem Mangel durch besondere Maßnahmen abzuhelpfen. Namentlich im Fall der Purpurkuppler ist es gelungen durch lichtstabilisierende Zusätze oder besondere Ausgestaltung der Kuppler zu verbesserter Lichtbeständigkeit zu gelangen. Als licht-
- 15 stabilisierende Mittel eignen sich im wesentlichen phenolische Verbindungen, insbesondere Derivate des Hydrochinons, die entweder den Kupplern beigemischt oder in Form von Substituenten mit den Kupplermolekülen verknüpft werden (DE-B-1 547 803, DE-A-26 17 826,
- 20 DE-A-29 52 511, JP-N 53 070 822, JP-N 54 070 830, JP-N 54 073 032).

- Nachdem es auf diese Weise gelungen ist die Lichtbeständigkeit der aus Pyrazolonkupplern erzeugten Purpurfarbstoffe zu verbessern und an diejenigen der
- 25 Blaugrünfarbstoffe anzunähern, wurde es in zunehmendem Maße wichtig auch die Stabilität der gelben Azomethinfarbstoffe zu verbessern, so daß die längere Einwirkung

von Licht auf Farbfotos mit anfänglich ausgeglichenen
Farben nicht ein ungleichmäßiges Ausbleichen der
Farbstoffe bewirkt, was das Auftreten eines Farb-
stiches zur Folge hätte. Die zur Verbesserung der
5 Lichtbeständigkeit der Purpurfarbstoffe vorgeschlagenen
Mittel sind für die Stabilisierung der Gelbfarbstoffe
nur bedingt geeignet und darüber hinaus vielfach mit
anderen Nachteilen behaftet, die sie für einen prakt-
tischen Einsatz wenig geeignet erscheinen lassen. Als
10 Hydrochinone bzw. Hydrochinonderivate sind sie leicht
oxidierbar und geben häufig Anlaß zu einer unerwünschten
Anfärbung (Vergilbung) der Bildweißen. Bei längerer
Lagerung werden sie häufig durch die Einwirkung von
Luftsauerstoff oder anderer Oxidationsmittel oxidiert
15 und verlieren hierdurch ihre Wirksamkeit.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für fotogra-
fische Aufzeichnungsmaterialien neuartige Lichtschutz-
mittel anzugeben, insbesondere solche, die für die
Verbesserung der Lichtstabilität der aus Gelb-
20 kupplern erzeugten gelben Bildfarbstoffe geeignet
sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches
Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silber-
halogenidemulsionsschicht und einem dieser zuge-
25 ordneten Farbkuppler, dadurch gekennzeichnet, daß es
in einer Silberhalogenidemulsionsschicht oder in einer
hierzu benachbarten nicht lichtempfindlichen Binde-
mittelschicht eine Kombination aus einem Farbkuppler
und einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)



enthält, worin bedeuten

G eine Hydroxygruppe oder eine alkalilabile Vorläufergruppe einer Hydroxylgruppe

5 **X** einen Substituenten, der unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung nicht abgespalten wird;

Y einen Rest einer der folgenden Formeln:

10 -O-Alkyl
 -SO₂-NR¹-R²
 -CO-NR¹-R²
 -NR¹-CO-R³
 -NR¹-SO₂-R³
 (R¹ = Wasserstoff oder Alkyl
 15 R² = Alkyl, Aralkyl oder Aryl,
 R³ = Alkoxy, Aroxy, Alkylamino, Arylamino oder ein Rest wie angegeben für R²);

Z Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Acylamino;

20 **n** 1 oder 2.

- Bei der Gruppe G handelt es sich wie bereits erwähnt entweder um eine Hydroxylgruppe oder um eine alkalilabile Vorläufergruppe einer Hydroxylgruppe. Mit einer alkalilabilen Vorläufergruppe einer Hydroxylgruppe ist
- 5 eine Gruppe gemeint, die unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung eine Umwandlung erleidet und hierbei eine Hydroxylgruppe bildet. Typische Beispiele hierfür sind "acylierte Hydroxylgruppen" die bei der Entwicklung durch Alkali hydrolysiert
- 10 werden, wobei die blockierende Acylgruppe abgespalten wird. Blockierende Acylgruppen leiten sich beispielsweise ab von aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren; Beispiele hierfür sind Acetyl, Dichloracetyl, Alkoxycarbonyl, Pyruvoyl.
- 15 Bei dem durch X dargestellten unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung nicht abspaltbaren Rest kann es sich beispielsweise um einen Alkyl-, Alkoxycarbonyl-, Carbamoyl-, Acylamino-, Sulamoyl-, Alkylsulfonyl- oder Arylsulfonylrest handeln. Besonders geeignet sind solche
- 20 Reste, die unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung d.h. bei pH-Werten zwischen 9 und 12 nicht nur nicht abgespalten werden, sondern die auch der lichtstabilisierenden Verbindung unter diesen Bedingungen keine Oxidierbarkeit (z.B. durch Folgeprodukte der Entwicklung)
- 25 verleihen. Die genannten Alkylreste können geradkettig oder verzweigt sein und bis zu 18 C-Atomen oder mehr enthalten; Beispiele sind Methyl, Ethyl, t-Butyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Dodecyl oder n-Tridecyl. Solche Alkylreste können auch in den genannten Alkoxycarbonyl-,

Carbamoyl-, Acylamino-, Sulfamoyl- und Alkylsulfonylresten enthalten sein.

5 Die durch R^1 , R^2 oder Z dargestellten Alkylreste können geradkettig oder verzweigt sein und bis zu 20 C-Atome sowie gegebenenfalls weitere Substituenten enthalten. Solche Substituenten sind beispielsweise Phenoxygruppen, die ihrerseits durch Alkyl, Alkoxy, Hydroxyl oder Halogen weiter substituiert sein können.

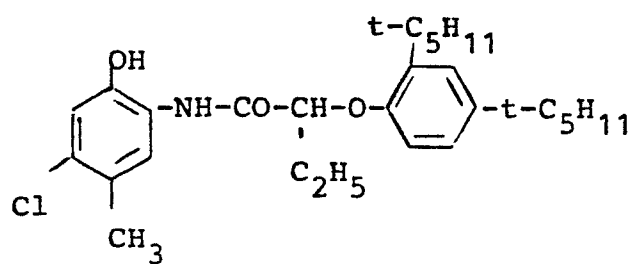
10 Ein durch R^2 dargestellter Alkylrest ist beispielsweise Benzyl; ein durch R^2 dargestellter Arylrest ist beispielsweise Phenyl.

15 Ein durch R^3 dargestellter Alkoxy- oder Alkylaminorest kann einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit bis zu 20 C-Atomen beinhalten. Ein durch R^3 dargestellter Arylaminorest ist beispielsweise ein Anilinorest, der weitere Substituenten, wie Halogen, Nitro oder Alkyl enthalten kann.

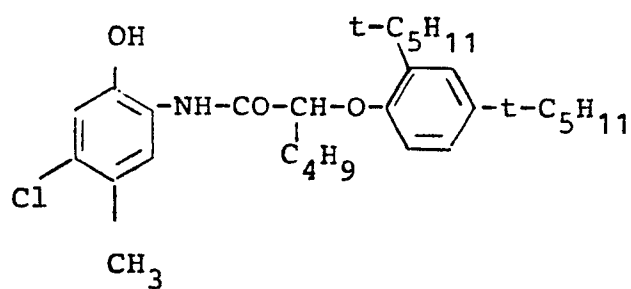
20 Ein durch Z dargestellter Halogensubstituent ist beispielsweise Chlor oder Brom. Eine durch Z dargestellte Acylaminogruppe leitet sich ab von aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren.

Beispiele für lichtstabilisierende Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind im folgenden aufgeführt.

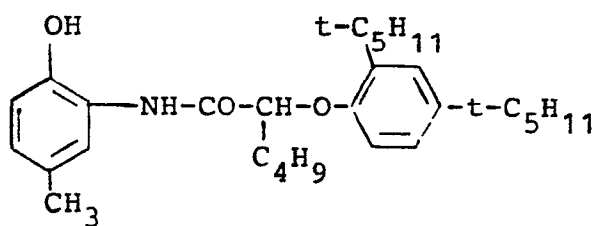
S-1



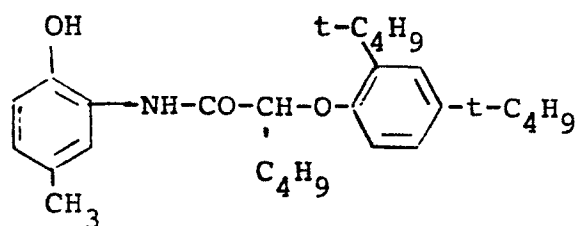
S-2



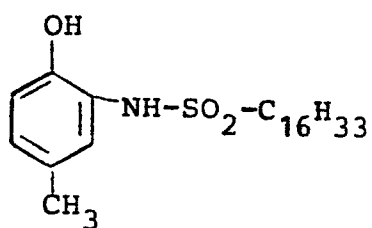
S-3



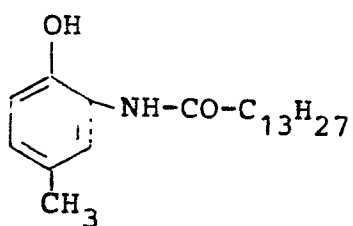
S-4



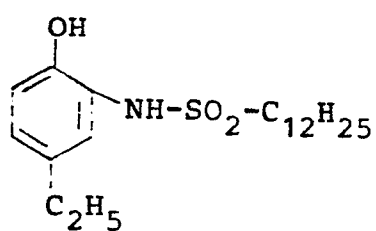
S-10



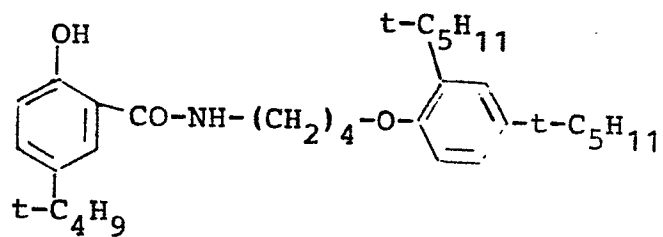
S-11



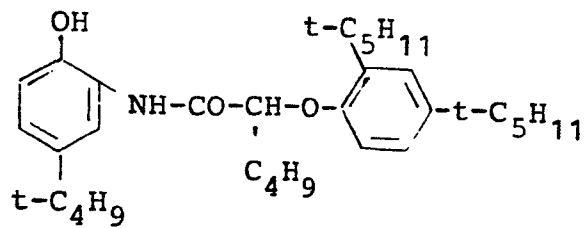
S-12



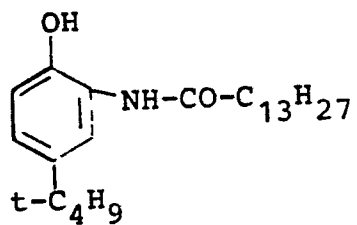
S-13



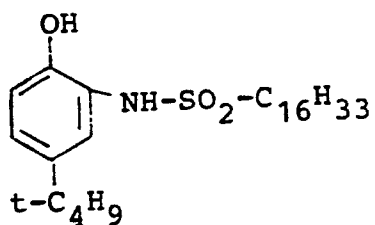
S-14



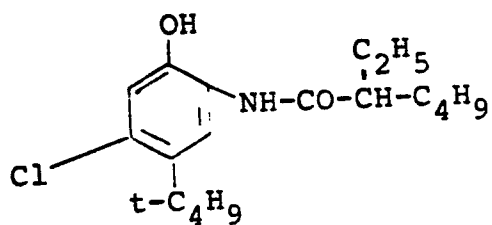
S-15



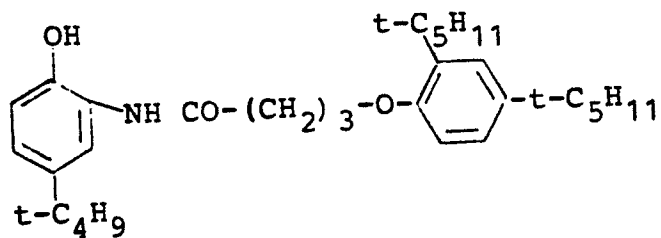
S-16



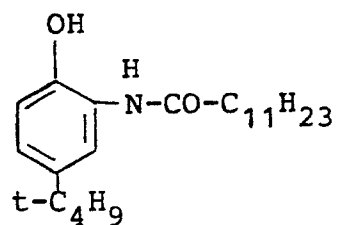
S-17



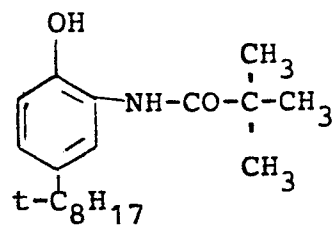
S-18



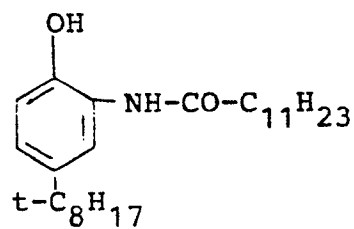
S-19



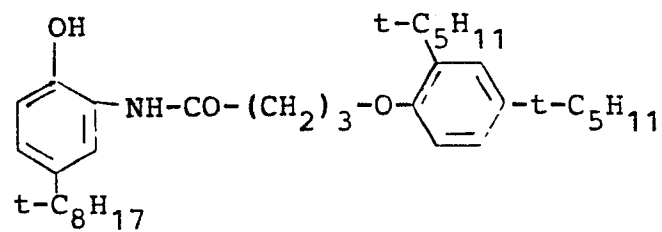
S-20



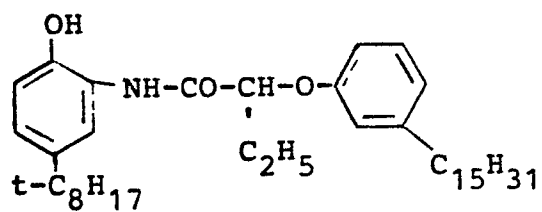
S-21



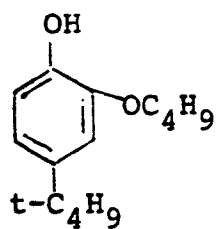
S-22



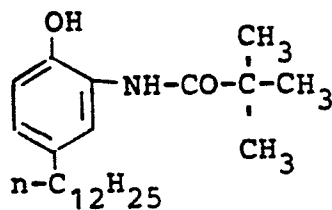
S-23



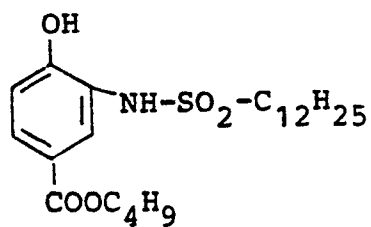
S-24



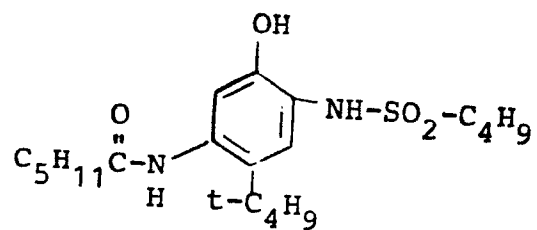
S-25



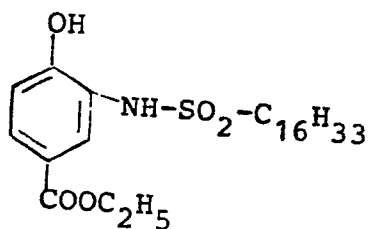
S-26



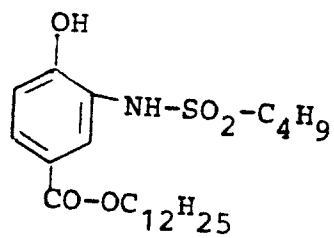
S-27



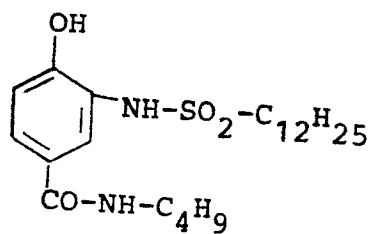
S-28



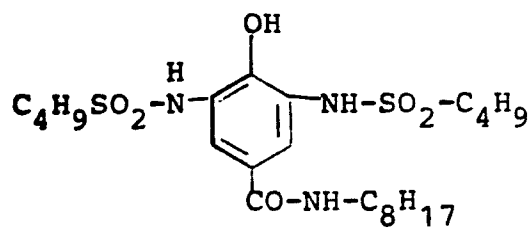
S-29



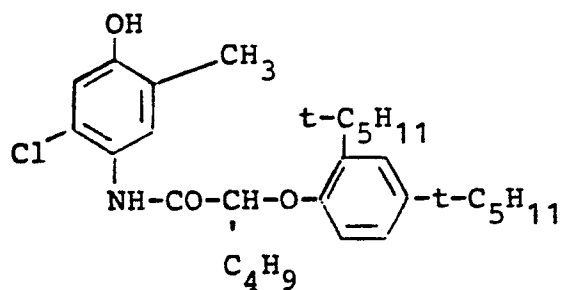
S-30



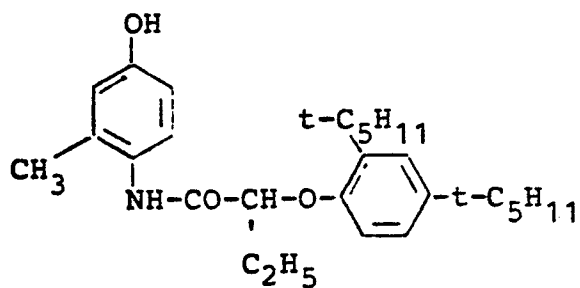
S-31



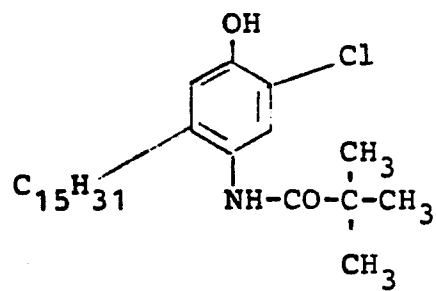
S-32



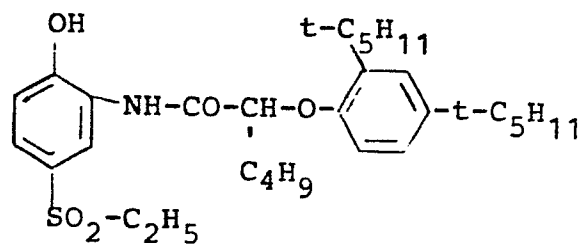
S-33



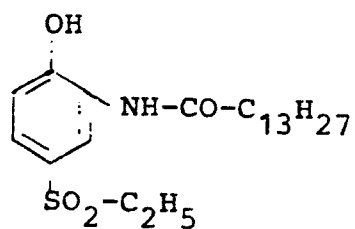
S-34



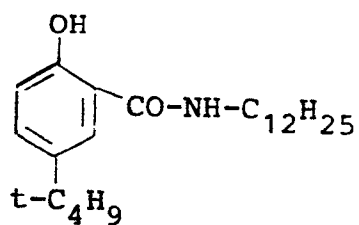
S-35



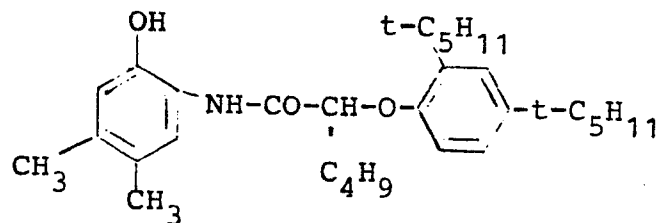
S-36

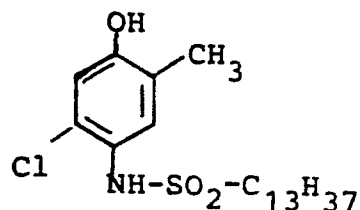


S-37

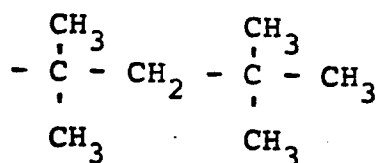


S-38





bei der Gruppe $t\text{-C}_8\text{H}_{17}$ in den Verbindungen S-20 bis S-23 handelt es sich um einen Alkylrest folgender Struktur



Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I können nach bekannten Methoden, z. B. durch Acylierung bzw. Sulfonierung der entsprechenden o-Aminophenole, in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid, N-Methylpyrrolidon o. a. oder in dipolaren Lösungsmitteln wie Aceton, Methyläthylketon, Acetonitril oder in protischen Lösungsmitteln wie Alkoholen unter Basenzusatz hergestellt werden. Beispielhaft werden im folgenden Herstellungsbeispiele angegeben:

Herstellung von Verbindung S 3

7,3 g 2-Amino-4-methylphenol werden in 80 ml Aceton und 9,0 ml N,N-Dimethylanilin gelöst. Bei 0 - 5°C gibt man dazu langsam 24 g α -2,4-Diamylphenoxycapronsäurechlo-

rid. Man rührt noch 1 Stunde nach, wobei die Temperatur langsam bis 20°C steigt und rührt dann auf eine Mischung Eis, Wasser und Salzsäure aus. Man saugt ab, trocknet und kristallisiert den Rückstand aus Acetonitril um. Man
5 erhält 22 g reine Substanz.

76 % Ausbeute

Fp: 160°C

Herstellung von Verbindung S 20

11 g 2-Amino-4-tert-octylphenol werden in 50 ml Dimethyl-
10 acetamid mit 13 ml Triethylamin gelöst. Man versetzt bei Raumtemperatur mit 5,6 g Pivaloylchlorid. Nach 1 Stunde wird auf 200 ml Eiswasser mit 10 ml konzentrierter Salzsäure ausgerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit
15 Wasser gewaschen und nach Trocknen aus Acetonitril umkristallisiert.

9 g Ausbeute

Fp: 184-85°C

Bei den erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien, in denen die Verbindungen der vor-
20 liegenden Erfindung mit Vorteil eingesetzt werden können, handelt es sich bevorzugt um mehrschichtige Materialien, die mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten oder Emulsionsschichteneinheiten mit unterschiedlicher Spektral-
empfindlichkeit aufweisen. Als Emulsionsschichtenein-
25 heiten werden dabei Lamine von 2 oder mehr Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit verstanden.

A-G 1977

Jeder der genannten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten bzw. Emulsionsschichteneinheiten ist ein Farbkuppler zugeordnet, der mit Farbentwickleroxi-
dationsprodukten unter Bildung eines nichtdiffundierenden
5 Farbstoffes zu reagieren vermag. Zweckmäßigerweise sind
die Farbkuppler nichtdiffundierend und in der lichtempfind-
lichen Schicht selbst oder in enger Nachbarschaft hier-
zu untergebracht. Die den zwei oder mehr Teilschichten
einer Emulsionsschichteneinheit zugeordneten Farbkuppler
10 brauchen nicht notwendigerweise identisch zu sein. Sie
sollen lediglich bei der Farbentwicklung die gleiche
Farbe ergeben, normalerweise eine Farbe, die komplementär
ist zu der Farbe des Lichtes, gegen das die licht-
empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten empfind-
15 lich sind.

Den rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten
ist folglich mindestens je ein nichtdiffundierender Farb-
kuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes
zugeordnet, in der Regel ein Kuppler vom Phenol- oder
20 α -Naphtholtyp. Besonders hervorzuheben sind beispiels-
weise Blaugrünkuppler, wie sie beschrieben sind in
US-A-2 474 293, US-A-2 367 531, US-A-2 895 826,
US-A-3 772 002, EP-A-O 028 099, EP-A-O 112 514.

Die grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten
25 enthalten mindestens je einen nichtdiffundierenden Farb-
kuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes, wo-
bei überlicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons
oder des Indazolons Verwendung finden. Besonders her-
vorzuheben sind beispielsweise Purpurkuppler, wie sie

beschrieben sind in US-A-2 600 788, US-A-4 383 027,
DE-A-1 547 803, DE-A-1 810 464, DE-A-2 408 665,
DE-A-3 226 163.

Die blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionschichten
5 schließlich enthalten mindestens je einen nichtdiffun-
dierenden Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teil-
farbenbildes, in der Regel einen Farbkuppler mit einer
offenkettigen Ketomethylengruppierung. Besonders her-
vorzuheben sind beispielsweise Gelbkuppler, wie sie
10 beschrieben sind in US-A-3 408 194, DE-A-2 329 587,
DE-A-2 456 976.

Farbkuppler dieser Arten sind in großer Zahl bekannt und
in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben. Bei-
spielhaft sei hier ferner auch auf die Veröffentlichungen
15 "Farkuppler" von W. Pelz, "Mitteilungen aus den For-
schungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band
III (1961) S. 111 und K. Venkataraman in "The Chemistry
of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press
(1971), verwiesen.

20 Bei den Farbkupplern kann es sich sowohl um übliche 4-
Äquivalentkuppler handeln als auch um 2-Äquivalentkuppler,
bei denen zur Farberzeugung eine geringere Menge Silber-
halogenid erforderlich ist. 2-Äquivalentkuppler leiten
sich bekanntlich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab,
25 daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthal-
ten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den gemäß
der vorliegenden Erfindung verwendbaren 2-Äquivalent-
kupplern sind sowohl solche zu rechnen, die praktisch

- farblos sind als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird. Letztere Kuppler können ebenfalls gemäß der
- 5 Erfindung zusätzlich in den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten vorhanden sein und dort als Maskenkuppler zur Kompensierung der unerwünschten Nebendichten der Bildfarbstoffe dienen. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind weiter die bekannten DIR-Kuppler zu rechnen,
- 10 bei denen es sich um Kuppler handelt, die in der Kupplungsstelle einen abspalbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbreaktioxidationsprodukten als diffusionsfähiger Entwicklungsinhibitor oder Vorläufer eines Entwicklungsinhibitors in Freiheit gesetzt wird.
- 15 Bei Bedarf können Farbkupplermischungen verwendet werden, um einen gewünschten Farbton oder eine gewünschte Reaktivität einzustellen. Beispielsweise können wasserlösliche Kuppler in Kombination mit hydrophoben wasserunlöslichen Kupplern verwendet werden.
- 20 Für die Einarbeitung der Kuppler in die Schichten des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials kommen die gleichen Methoden in Betracht, die auch für die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet werden. So verwendet man für die Einverleibung hydro-
- 25 phober Farbkuppler zweckmäßigerweise eines der bekannten Emulgierv Verfahren, bei dem beispielsweise der Farbkuppler gegebenenfalls in Gegenwart eines hochsiedenden Kupplerlösungsmittels oder Ölbildners in einem organischen Lösungsmittel gelöst und dann in einer Gelatinelösung

dispergiert wird. Beispiele für hochsiedende Kuppler-
lösungsmittel sind Dibutylphthalat und Trikresylphos-
phat. Weitere Kupplerlösungsmittel sind beispielsweise
beschrieben in den US-A-2 322 927, US-A-3 689 271,
5 US-A-3 764 336 und US-A-3 765 897.

Weiterhin ist es möglich, wäßrige Dispersionen der hydro-
phoben Kuppler herzustellen und den jeweiligen Gieß-
lösungen zuzusetzen. Hierzu werden wäßrige Aufschlämmungen
der Kuppler beispielsweise durch intensives Rühren unter
10 Zusatz von scharfkantigem Sand und/oder durch Anwendung
von Ultraschall fein vermahlen. In diesem Zusammenhang
sei auch auf die DE-A- 2 609 741 verwiesen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden bevorzugt
gemeinsam mit Gelbkupplern eingesetzt; jedoch werden
15 Wirkungen auch erzielt, wenn sie mit Purpurkupplern
oder mit Blaugrünkupplern kombiniert angewendet werden.
Zu diesem Zweck können sie gemeinsam mit den jeweiligen
Farbkupplern in einem Ölbildner gelöst und in Form
einer solchen gemeinsamen Lösung der jeweiligen Gieß-
20 lösung zugesetzt werden. Sie können aber auch der Gieß-
lösung in Form einer separaten Lösung in einem Öl-
bildner zugesetzt werden. Vorteilhafte Ergebnisse lassen
sich erzielen, wenn von der erfindungsgemäßen Verbindung
5 bis 200 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 100 Gew.-%, jeweils
25 bezogen auf die Menge des eingesetzten Farbkupplers, ver-
wendet werden.

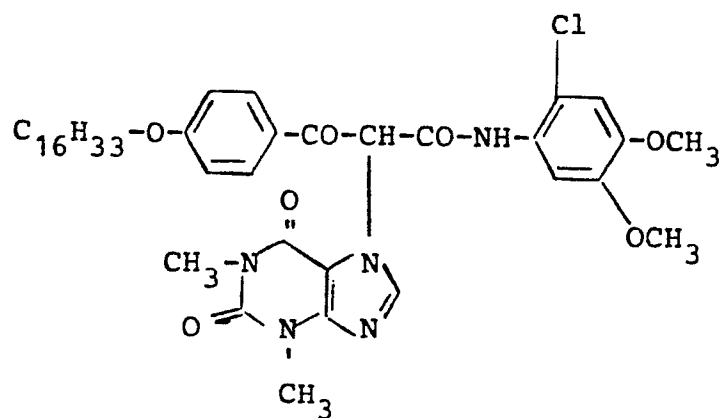
Verbindung I und der zugeordnete Farbkuppler befinden
sich vorzugsweise in der gleichen Schicht. Es ist aber
auch möglich, sie in benachbarte Schichten einzubringen.

A-G 197

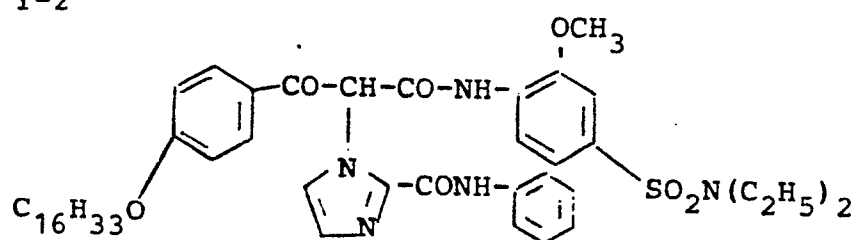
Zur Stabilisierung der aus den Farbkupplern erzeugten Bildfarbstoffe kann das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial zusätzlich weitere bekannte Stabilisierungsmittel enthalten, beispielsweise UV-Absorber und Mittel,
5 die das Ausbleichen der Farbstoffe, insbesondere unter der Einwirkung von Licht, Wärme oder Feuchtigkeit verhindern oder verzögern. Als geeignet für diesen Zweck sind beispielsweise beschrieben worden Phenolderivate, Hydrochinonderivate, p-Alkoxyphenolderivate, Pyrogallol-
10 derivate, Gallussäurederivate, 5-Hydroxycumaranderivate, 6-Hydroxychromanderivate und 5-Hydroxyindanderivate.

Wie bereits erwähnt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugt in Kombination mit Gelbkupplern verwendet. Hierbei handelt es sich insbesondere um hydro-
15 phobe Gelbkuppler mit einer guten Löslichkeit in hydrophoben oder hydrophilen Ölbildnern. Die Gelbkuppler leiten sich bevorzugt von α -Pivaloyl oder α -Benzoyl-acetaniliden ab. Beispiele für derartige Gelbkuppler sind im folgenden aufgeführt.

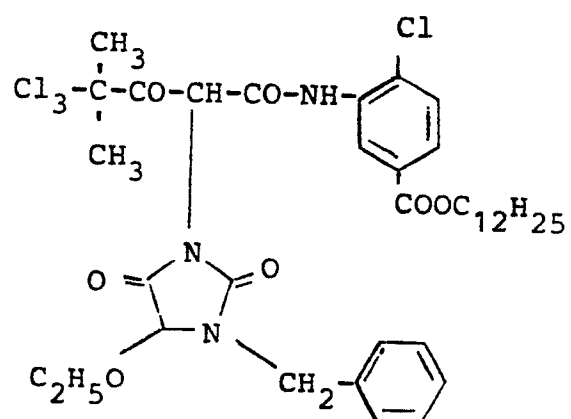
Y-1



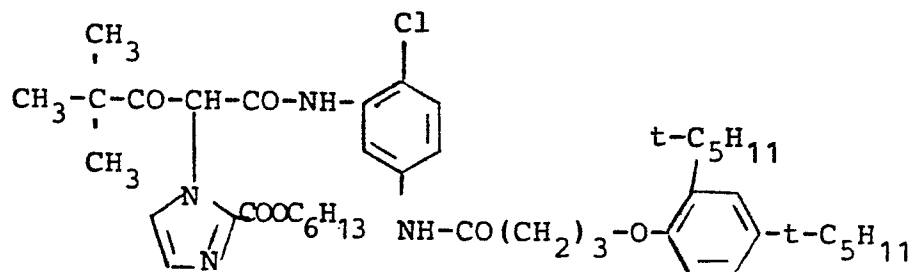
Y-2



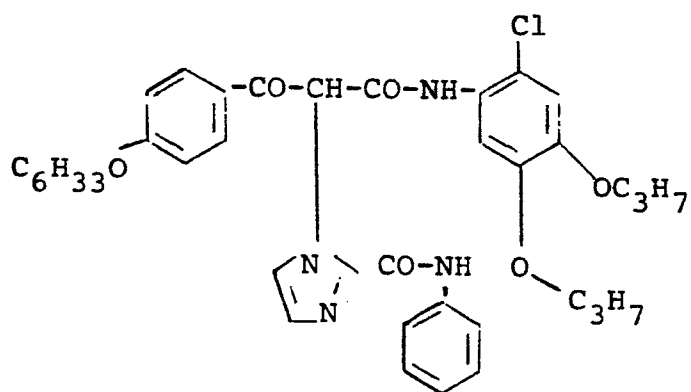
Y-3



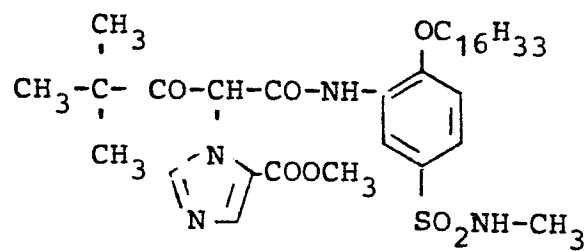
Y-4



Y-5



Y-6



- In den zwischen den lichtempfindlichen Silberhalogenid-emulsionsschichten angeordneten Zwischenschichten, deren Bindemittel vorzugsweise aus Gelatine besteht, können Verbindungen enthalten sein, die mit Farbentwickleroxida-
- 5 tionsprodukten zu reagieren vermögen, und die somit eine unerwünschte Diffusion der Farbentwickleroxida-
- 10 produkte verhindern. Beispiele für derartige Verbindungen sind etwa nichtdiffundierende Reduktionsmittel, z.B. Hydrochinonderivate, die bei Reaktion mit den Farb-
- 15 wickleroxida-tionsprodukten keinen in den Schichten verbleibenden Farbstoff ergeben, oder aber Farbkuppler, die einen löslichen Farbstoff ergeben, der während der farbfotografischen Verarbeitung aus den Schichten aus-
- gewaschen wird. Weitere geeignete Verbindungen zur Unter-
- drückung der unerwünschten Diffusion von Farbentwickler-
- oxida-tionsprodukten sind beispielsweise beschrieben in der Monographie "Stabilization of Photographic Silver Halide Emulsions" von E.J. Birr, The Focal Press, 1st Edition 1974, Seiten 116 bis 122.
- 20 Bezüglich weiterer geeigneter Zusätze zu den erfindungs-
- gemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien oder zu einer ihrer Schichten sei verwiesen auf den Artikel in der Zeitschrift "Product Licensing Index", Band 92, Dezember 1971, Seiten 107 bis 110.
- 25 Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien können mit den üblichen Farbenwicklerverbindungen entwickelt werden, insbesondere solchen der p-Phenylendiaminreihe mit einer primären Aminogruppe, z.B. 4-Amino-N,N-dimethyl-
- 30 anilin, 4-Amino-N,N-diethylanilin, 4-Amino-3-methyl-N,N-diethylanilin, 4-Amino-3-methyl-N-methyl-N-(8-

5 methylsulfonamidoethyl)-anilin, 4-Amino-N-ethyl-N-(β -hydroxyethyl)-anilin, 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-(β -hydroxyethyl)-anilin, 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-(β -methoxyethyl)-anilin, 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-(β -methylsulfonamidoethyl)-anilin, 4-Amino-N-butyl-N-(ω -sulfoethyl)-anilin, 4-Amino-3-methyl-N-isopropyl-N-(ω -sulfoethyl)-anilin.

Weitere geeignete Farbentwickler sind beispielsweise beschrieben in J. Amer. Chem. Soc., 73, 3200-3125 (1951).

Beispiel 1

Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien wurden wie folgt hergestellt.

a) Herstellung der Farbkuppleremulgate

- 5 8 mmol Farbkuppler werden in der gleichen Gewichts-
menge Dibutylphthalat und der dreifachen Gewichts-
menge Ethylacetat in Gegenwart von 0,15 g Sulfo-
bernsteinsäuredioctylester bei einer Temperatur von
10 50 bis 75 °C gelöst. Der Lösung wird gegebenenfalls
außerdem die zu testende lichtstabilisierende Ver-
bindung in der aus der Tabelle ersichtlichen Menge
zugesezt. Die Lösung wird anschließend in 150 g
7,5 %ige wäßrige, ca. 40 °C warme Gelatinelösung
eingeführt und darin dispergiert.

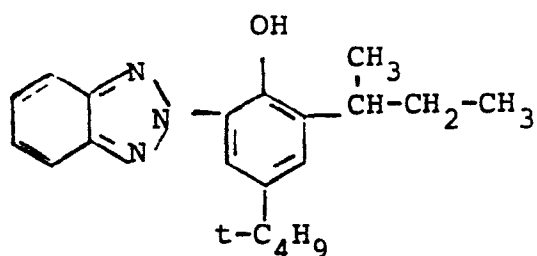
- 15 b) Herstellung der zu testenden farbfotografischen
Aufzeichnungsmaterialien

- Das unter a hergestellte Emulgat wird mit einer
Silberhalogenidemulsion vermischt, die 8,2 g Silber
in Form von Silberhalogenid, 9,2 g Gelatine und 0,04 g
20 Natrium-dodecylbenzolsulfonat enthält. Das Gesamt-
volumen wird mit Wasser auf 350 ml eingestellt. Die so
hergestellte Gießlösung wird auf einen Schichtträger
aus Celluloseetriacetat vergossen.

c) Verarbeitung und Auswertung

- 25 Nach dem Trocknen wird das Material hinter einem
Stufenkeil belichtet und wie üblich farbentwickelt.

Die verarbeiteten Proben werden anschließend, abgedeckt mit einer UV-Schutzfolie, in einem Xenotestgerät zur Ermittlung der Lichtechtheit bestrahlt (40 % relative Feuchte; 25°C; 100 000 lx.h.). Die UV-Schutzfolie war wie folgt hergestellt worden. Auf eine mit einer Haftschicht versehenen transparenten Cellulosetriazetatfolie wurde eine Schicht aus 1,5 g Gelatine, 0,65 g Verbindung A (UV-Absorber) der folgenden Formel



0,07 g Dicotylhydrochinon und 0,36 g Trikresylphosphat aufgetragen. Die Mengen beziehen sich auf 1 m².

Enwickler A enthält 2-Amino-5-(N-ethyl-N-methansulfon-amidoethylamino)-toluol als Farbentwicklersubstanz. Entwickler B enthält 2-Amino-5-(N-ethyl-N-hydroxyethyl-amino)-toluol als Farbentwicklersubstanz. Die Ergebnisse (prozentuale Abnahme der Farbdichte) sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

A-G 1977

Kuppler	Zusatz (25 %)	Dichteabnahme (%)					
		Entwickler A			Entwickler B		
		D = 0,5	D = 1,0	D max	D = 0,5	D = 1,0	D max
Y-1	-	48	35	9	72	64	61
	S-3	36	26	8	44	42	39
	S-4	29	22	7	-	-	-
	S-10	18	15	5	50	46	42
	S-16	24	18	8	48	42	35
	S-20	32	22	8	46	39	30
	S-35	38	28	6	54	50	47
Y-2	-	52	38	12	68	62	44
	S-3	38	30	7	47	41	30
	S-4	38	32	8	-	-	-
	S-10	42	33	6	32	30	25
	S-16	40	28	9	36	36	32
	S-20	20	16	9	40	32	18
	S-35	-	-	-	60	42	16

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Kuppler	Zusatz (25 %)	Dichteabnahme (%)					
		Entwickler A D = 0,5 D=1,0		D max		Entwickler B D = 0,5 D = 1,0	
Y-3	-	30	27	13	68	76	60
	S-3	19	12	10	54	52	45
Y-4	-	32	15	11	24	14	5
	S-1	16	8	6	-	-	-
	S-3	12	6	7	19	8	4
	S-4	18	10	6	-	-	-
	S-10	10	7	4	12	6	3
	S-16	6	6	4	-	-	-
	S-20	12	12	2	-	-	-
	S-35	12	8	3	18	12	5
Y-5	-	40	30	13	70	68	60
	S-3	24	22	11	52	48	45
Y-6	-	22	20	10	-	-	-
	S-3	22	20	10	-	-	-

Tabelle 1 (Fortsetzung)

A-G 1977

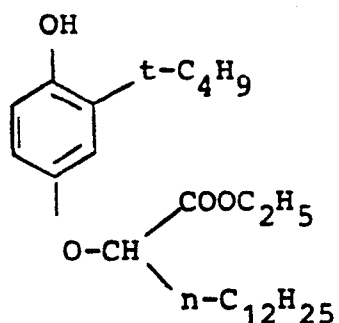
Kuppler	Zusatz (25 %)	Dichteabnahme (%)					
		Entwickler A		Entwickler B		Dmax	
		D = 0,5	D = 1,0	D = 0,5	D = 1,0		
Y-7	-	32	28	22	52	40	27
	S-3	18	17	11	24	26	18
	S-4	30	24	10	-	-	-
	S-10	28	24	10	32	28	17
	S-16	30	26	13	36	30	14
	S-20	28	22	11	40	26	12
	S-35	32	23	9	48	36	17
Y-8	-	18	14	13	24	18	9
	S-3	8	6	9	14	13	4

* bezogen auf die Menge des eingesetzten Gelbkupplers

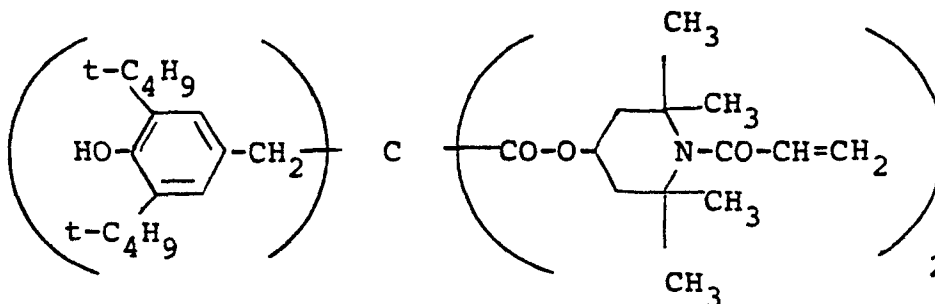
Beispiel 2

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1. Zum Vergleich wurden die folgenden Verbindungen mitgetestet, die als lichtstabilisierende Mittel für die aus Pyrazolon-
5 kupplern erzeugten Purpurfarbstoffe bekannt waren.

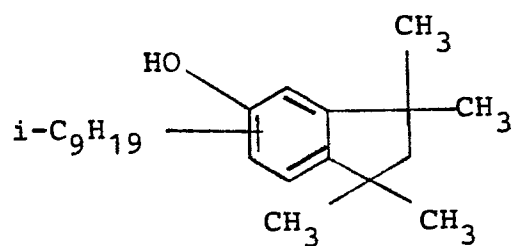
V-1



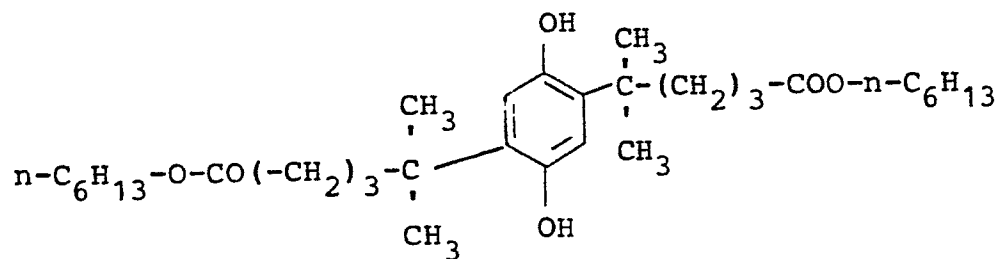
V-2



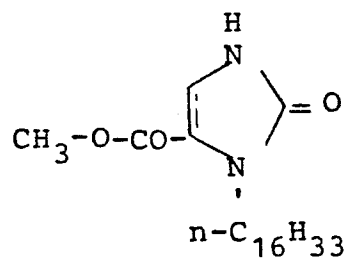
V-3



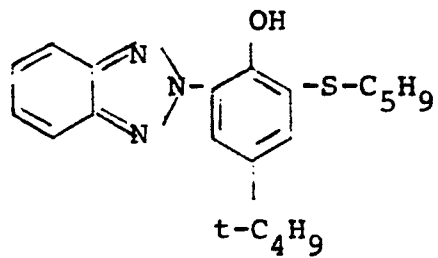
V-4



V-5



V-6



Als Kuppler wurde die Verbindung Y-4 verwendet. Die mit Entwickler A erhaltenen Ergebnisse sind aus folgender Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2

Zusatz	Menge (%) *	Dichteabnahme (%)		
		D= 0,5	D = 1,0	Dmax
-	-	32	15	11
V-1	50	30	24	21
V-2	25	20	10	8
V-2	50	12	9	5
V-3	50	37	26	17
V-4	50	80	80	80
V-5	25	32	14	12
V-6	50	33	19	14
S-3	25	12	6	7
S-3	50	10	6	5
S-20	25	12	12	2

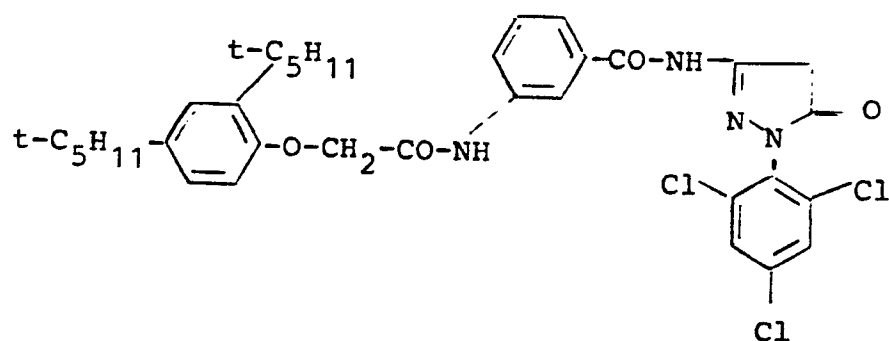
* bezogen auf die Menge Gelbkupplers Y-4.

Beispiel 3

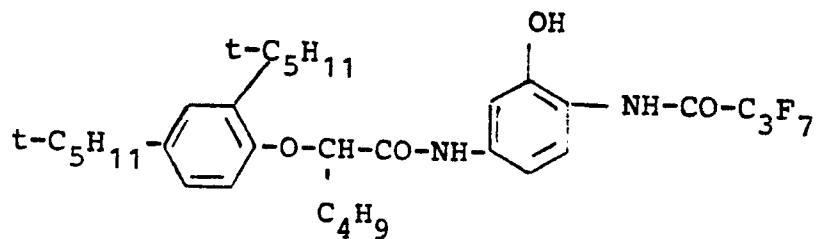
Stabilisierung von Purpur- und Blaugrünfarbstoffen.

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1. Die folgenden Farbkuppler wurden verwendet.

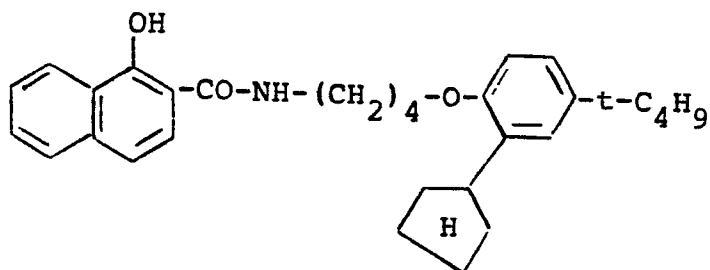
M-1



C-1



C-2



Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

A-G 1977

Tabelle 3

Kuppler	Zusatz (25 %)	Dichteabnahme (%)					Entwickler B	
		D = 0,5	Entwickler A D=1,0	D max	D = 0,5	D = 1,0	Dmax	Dmax
M-1	-	68	72	49	72	82	69	
M-1	S-3	48	46	38	64	60	46	
C-1	-	24	20	12	24	26	25	
C-1	S-3	24	18	9	20	26	26	
C-2	-	20	6	2	12	14	10	
C-2	S-3	16	10	3	12	10	7	

Tabelle 3

A-G 1977

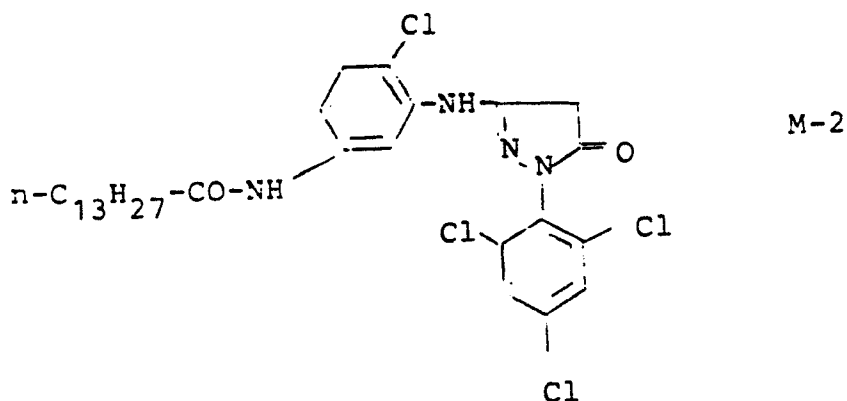
Kuppler	Zusatz (25 %)	Farbdichteabnahme (%)					
		Entwickler A D = 0,5		Entwickler B D = 0,5		Entwickler B D = 1,0	
		D = 0,5	D = 1,0	D max	D = 0,5	D = 1,0	Dmax
M-1	-	68	72	49	72	82	69
M-1	S-3	48	46	38	64	60	46
C-1	-	24	20	12	24	26	25
C-1	S-3	24	18	9	20	26	26
C-2	-	20	6	2	12	14	10
C-2	S-3	16	10	3	12	10	7

Es ist aus Tabelle 3 ersichtlich, daß die Verbindung
S-3 auch eine gewisse stabilisierende Wirkung auf
die Lichtbeständigkeit der Purpur- und Blaugrünfarb-
stoffe hat. Naturgemäß ist diese Wirkung bei den an sich
5 schon stabileren Blaugrünfarbstoffen vergleichsweise
gering.

Beispiel 4

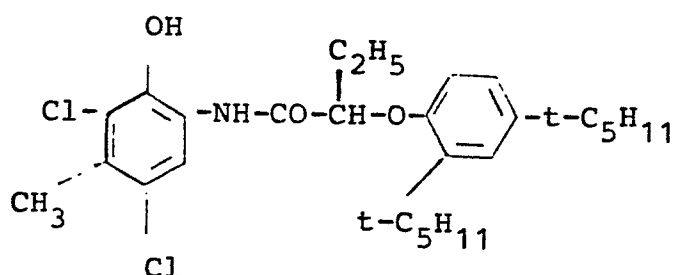
Auf ein mit einer Haftschrift versehenes polyethylenbeschichtetes Papier wurden die folgenden Schichten nacheinander aufgetragen (die angegebenen Mengen beziehen sich auf 1m²).

1. Eine blauempfindliche gelbkupplerhaltige Silberhalogenidemulsionsschicht aus 0,55 g AgNO₃ mit 0,72 g Verbindung Y-4, 0,22 g Trikresylphosphat und 1,7 g Gelatine.
2. Eine Zwischenschicht mit 1,2 g Gelatine, 0,07 Dioctylhydrochinon und 0,04 g Trikresylphosphat.
3. Eine grünsensibilisierte purpurkupplerhaltige Silberhalogenidemulsionsschicht aus 0,5 g AgNO₃ mit 0,45 g Verbindung M-2 (Purpurkuppler),



0,22 g Verbindung V-1 Lichtstabilisator, 0,36 g Dibutylphthalat und 1,5 g Gelatine.

4. Eine UV-Schutzschicht mit 1,5 g Gelatine, 0,65 g Verbindung A (UV-Absorber), 0,07 Dioctylhydrochinon und 0,36 g Trikresylphosphat.
5. Eine rotsensibilisierte blaugrünkupplerhaltige Silberhalogenidemulsionsschicht aus 0,4 g AgNO_3 mit 0,35 g Verbindung C-3 Blaugrünkuppler,



0,14 g Dibutylphthalat und 1,4 g Gelatin.

6. Eine Deckschicht mit 1,2 g Gelatine.
10. Gehärtet wird durch Überschichten mit einer 10 %igen wäßrigen Lösung eines Soforthärtungsmittels.

Man erhält das Aufzeichnungsmaterial 1. In entsprechender Weise wird auch das Aufzeichnungsmaterial 2 hergestellt mit dem einzigen Unterschied, daß die Schicht 15 1 zusätzlich 0,22 Verbindung S-3 enthielt.

Die beiden Materialien 1 (Stand der Technik) und 2 (erfindungsgemäß) wurden hinter einem Stufenkeil mit blauem Licht belichtet und wie folgt entwickelt (Badtemperatur 33°C):

1. Farbentwicklung - 3,5 min

- 15 ml Benzylalkohol
15 ml Ethylenglykol
3 g Hydroxylaminsulfat
5 4,5 g 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-(8-methansulfon-
amidoethyl)-anilinsulfat
32 g K_2CO_3
2 g K_2SO_3
0,6 g KBr
10 1 g Dinatriumsalz der 1-Hydroxyethylidin-1,1-
disulfonsäure

auf 1000 ml auffüllen mit Wasser; pH 10,2.

2. Bleichfixierbad - 1,5 min

- 35 ml Ammoniaklösung (28 %ig)
15 30 g EDTA
15 g Na_2SO_3
100 g Ammoniumthiosulfat
60 g Natrium-(EDTA)-eisen-III-komplex

auf 1000 ml auffüllen mit Wasser; pH 7.

20 3. Wässern - 3 min.

Die erhaltenen gelben Farbteile wurden ausgemessen und
die Stufen der Dichten 0,8 und 1,0 wurden markiert.
Die Keile wurden anschließend in einem Xenotestgerät
mit einer Lichtmenge von $15 \cdot 10^6$ lx.h bestrahlt.
25 Danach wurden die markierten Stufen erneut gemessen.
Die Ergebnisse sind in Tabelle aufgeführt.

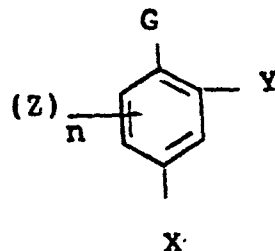
Tabelle 4

Material	$\frac{D}{D_o}$	in % bei	
		D = 1,0	D = 0,8
1 (ohne Zusatz)		36	48
2 (mit Verbindung S-2)		23	27

- 5 Durch den erfindungsgemäßen Zusatz ergibt sich somit eine ca. 40 %ige Verminderung der Farbdichteverluste.

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit
mindestens einer Silberhalogenidemulsions-
schicht und einem dieser zugeordneten Farb-
5 kuppler, dadurch gekennzeichnet, daß es in
einer Silberhalogenidemulsionsschicht oder in
einer hierzu benachbarten nicht lichtempfind-
lichen Bindemittelschicht eine Kombination aus
einem Farbkuppler und einer Verbindung der all-
gemeinen Formel I

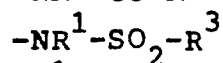
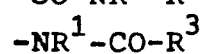


(I)

enthält, worin bedeuten

- G eine Hydroxylgruppe oder eine alkalilabile
Vorläufergruppe einer Hydroxylgruppe;
- 15 X einen Substituenten, der unter den Bedingungen
der chromogenen Entwicklung nicht abgespalten
wird;
- Y einen Rest der folgenden Formeln

- O-Alkyl
20 $\text{SO}_2\text{-NR}^1\text{-R}^2$



(R^1 = Wasserstoff oder Alkyl

R^2 = Alkyl, Aralkyl oder Aryl

R^3 = Alkoxy, Aroxy, Alkylamino, Arylamino oder ein Rest wie angegeben für R^2);

Z Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Acylamino;

10 n 1 oder 2.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbkuppler ein Gelbkuppler ist.

15 3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I von Anspruch 1 X einen Alkyl, Alkoxycarbonyl-, Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Alkylsulfonyl- oder Arylsulfonylrest bedeutet.