

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 364 807
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89118297.4

51

Int. Cl.⁵: G03C 7/388 , G03C 7/36

22

Anmeldetag: 03.10.89

30

Priorität: 15.10.88 DE 3835202

71

Anmelder: Agfa-Gevaert AG

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.04.90 Patentblatt 90/17

D-5090 Leverkusen 1(DE)

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

72

Erfinder: Junkers, Günter, Dr.
Bergische Landstrasse 210
D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: Wagner, Klaus, Dr.
Höhenweg 22

D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

Erfinder: Karich, Gerald, Dr.

Plattlinger Strasse 50

D-8000 Muenchen 71(DE)

Erfinder: Sommer, Friedhelm, Dipl.-Chem.

Walter-Flex-Strasse 19

D-5090 Leverkusen 1(DE)

54

Farbfotographisches Aufzeichnungsmaterial.

57

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Gelbkuppler vom Pivaloyl- oder Benzoylacetaniid-Typ gelöst in einem polymeren Ester von aromatischen oder aliphatischen Dicarbonsäuren zugeordnet ist, zeichnet sich durch größere Farbreinheit und bessere dark-fading Stabilität aus.

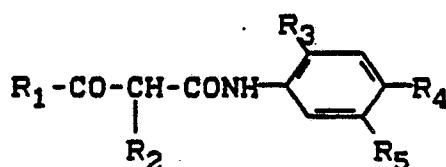
EP 0 364 807 A2

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Gelbkuppler gelöst in einem speziellen Ölbildner zugeordnet ist, das sich durch größere Farbreinheit und bessere dark-fading-Stabilität auszeichnet.

Es ist bekannt, farbfotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d.h. dadurch, daß man ein bildmäßig belichtetes Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen - sogenannter Farmentwickler - entwickelt, wobei das in Übereinstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxidationsprodukt der Entwicklersubstanzen mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes reagiert. Als Farmentwickler werden gewöhnlich aromatische, primäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen, insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, verwendet. Die Farbkuppler sind im allgemeinen in einer oder mehreren Schichten des farbfotografischen Materials enthalten.

Als Gelbkuppler werden im allgemeinen Verbindungen der Formel



verwendet, wobei

R₁ tert.-Butyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl,

R₂ Wasserstoff oder eine Abspaltgruppe,

R₃ Wasserstoff, Alkoxy oder Halogen

R₄ Wasserstoff, Alkoxy oder Dialkylaminosulfonyl und

R₅ Wasserstoff, Alkoxy oder einen Ballastrest

bedeuten, wobei das Kupplermolekül wenigstens einen Ballastrest enthält.

Diese Kuppler werden in einem Lösungsmittel, z.B. Trikresylphosphat gelöst und die Lösung in einer wäßrigen Gelatinelösung emulgiert. Nachteilig ist, daß die aus diesen Kupplern und den Oxidationsprodukten der Farmentwickler erzeugten Gelbfarbstoffe eine unerwünschte Purpurnebendichte und eine unzureichende dark-fading-Stabilität (d.h. Stabilität gegen das Verblässen des Farbstoffs bei Dunkellagerung) aufweisen.

Aufgabe der Erfindung war daher, Mittel zu finden, die diese Nachteile beseitigen, ohne auf die genannten Kuppler zu verzichten.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß man als Ölbildner polymere Ester von aromatischen oder aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere polymere Phthalsäure- oder Adipinsäureester einsetzt.

Als Diolen kommen Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen in Frage, deren Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Ethersauerstoffatome unterbrochen sein kann.

Das Gewichtsverhältnis Kuppler zu Ölbildner beträgt vorzugsweise 1:0,1-2.

Der Polymerisationsgrad wird so eingestellt, daß die Ester niedrigviskos sind. Die Viskosität liegt vorzugsweise in einem Bereich von 50 bis 5000 mPa.s.

Geeignete Verbindungen sind:

I-1 Poly-triethylenglykol-nonylphthalat

I-2 Poly-hexandiol-isodecylphthalat

I-3 Poly-propylenglykoladipat

I-4 Poly-(1,3- und 1,4-)butandiol-2-ethylpropandioladipat

I-5 Poly-1,3-butylenglykol-1,6-hexandioladipat

I-6 Poly-butandioladipat

I-7 Poly-pentandioladipat

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt in bekannter Weise durch Verestern der Säureanhydride bzw. Säuren mit den Diolen.

Lit.: I. Mellan, Industrial Plasticisers, Pergamon Press 1963

Gnam, Sommer "Die Lösungs- und Weichmachungsmittel", Stuttgart 1958, S. 708 ff.

Bei der durch R₂ gekennzeichneten Abspaltgruppe des Gelbkupplers handelt es sich beispielsweise um

ein Halogenatom z.B. Cl oder um eine organische Gruppe, die in der Regel über ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom an die Kupplungsstelle des Kupplermoleküls angeknüpft ist. Falls es sich bei der abspaltbaren Gruppe um eine cyclische Gruppe handelt, kann die Anknüpfung an die Kupplungsstelle des Kupplermoleküls entweder direkt über ein Atom, das Bestandteil eines Ringes ist, z.B. ein Stickstoffatom, oder indirekt über ein zwischengeschaltetes Bindeglied erfolgt sein. Derartige abspaltbare Gruppen sind in großer Zahl bekannt, z.B. als Fluchtgruppen von 2-Äquivalent-purpurkupplern.

Beispiele von über Sauerstoff angeknüpften abspaltbaren Gruppen entsprechen der Formel

$-O-R^4$,

worin R^4 für einen acyclischen oder cyclischen organischen Rest steht, z.B. für Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe oder Acyl, das sich beispielsweise ableitet von einer organischen Carbon- oder Sulfonsäure. Bei besonders bevorzugten abspaltbaren Gruppen dieser Art bedeutet R^4 eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe.

Beispiele von über Stickstoff angeknüpften abspaltbaren Gruppen sind in den folgenden deutschen Offenlegungsschriften (DE-A-) beschrieben:

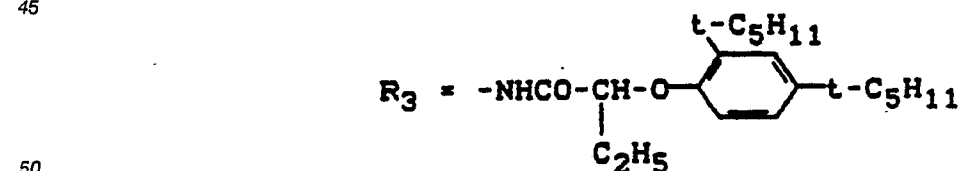
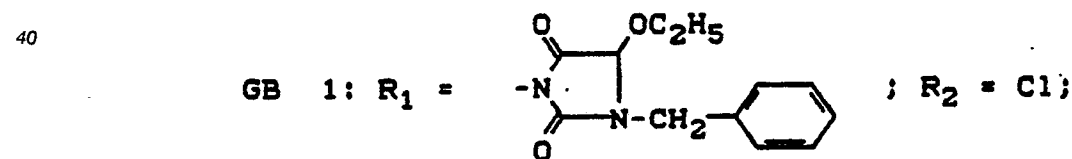
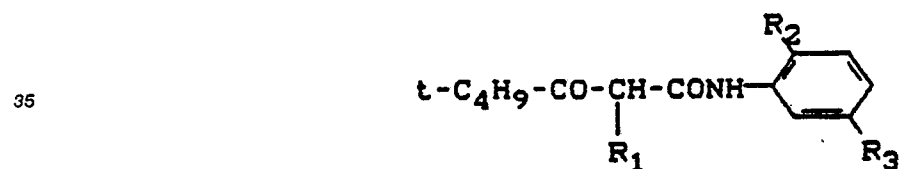
25 36 191, 27 03 589, 28 13 522, 33 39 201.

Hierbei handelt es sich vielfach um 5-gliedrige heterocyclische Ringe, die über ein Ringstickstoffatom mit der Kupplungsstelle des Gelbkupplers verbunden sind. Die heterocyclischen Ringe enthalten vielfach benachbart zu dem die Bindung an das Kupplermolekül vermittelnden Stickstoffatom aktivierende Gruppen, z. B. Carbonyl- oder Sulfonylgruppen oder Doppelbindungen.

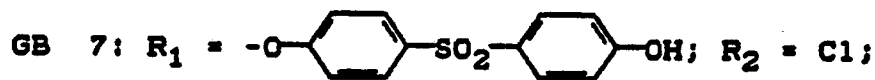
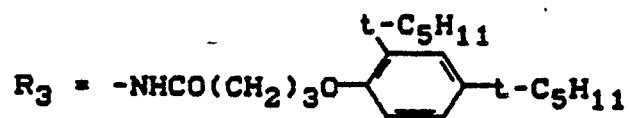
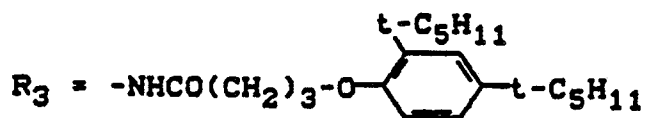
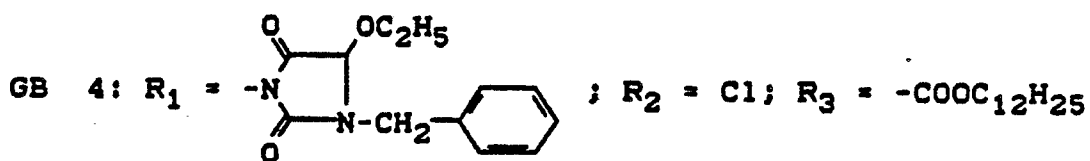
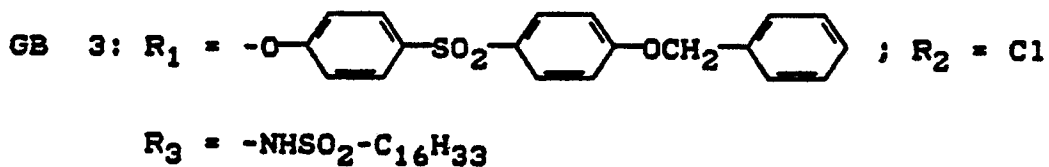
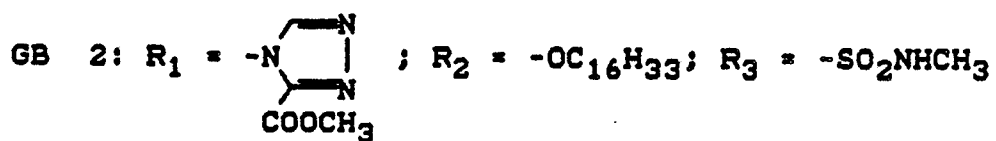
Wenn die abspaltbare Gruppe über ein Schwefelatom an die Kupplungsstelle des Kupplers gebunden ist, kann es sich bei ihr um den Rest einer diffusionsfähigen Mercaptoverbindung handeln, die die Entwicklung von Silberhalogenid zu inhibieren vermag. Derartige Inhibitorreste sind vielfach als an die Kupplungsstelle von Kupplern, auch Gelbkupplern gebundene abspaltbare Gruppe beschrieben worden, z. B. in US-A-3 227 554.

Der erfindungsgemäß verwendete Gelbkuppler kann auch ein polymerer Purpurkuppler sein, beispielsweise erhalten durch Homo- oder Copolymerisation von monomeren Kupplern gemäß Formel, die in einem der Substituenten eine ethylenisch ungesättigte copolymerisierbare Doppelbindung enthalten. Derartige Kuppler sind beispielsweise in DE-A-31 48 125, DE-A-33 00 665, DE-A-33 05 718 und Research Disclosure 25 724 (September 1985) beschrieben.

Nachstehend sind Beispiele für geeignete Gelbkuppler angegeben.

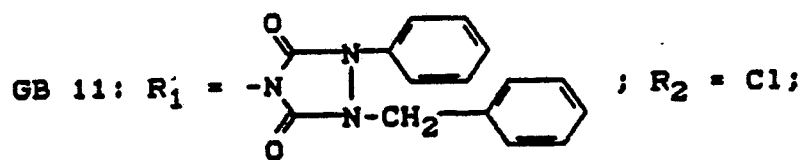
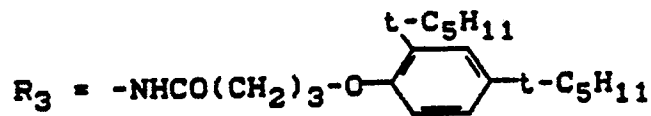
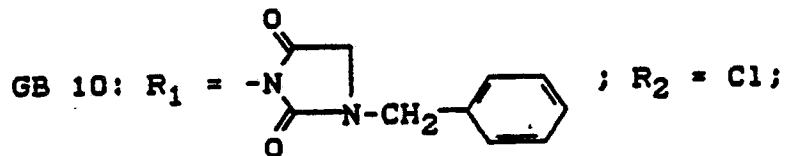
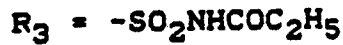
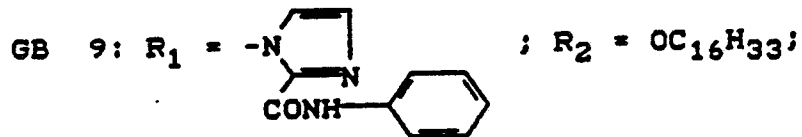
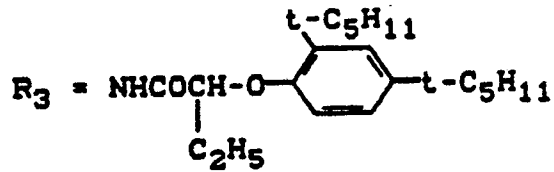
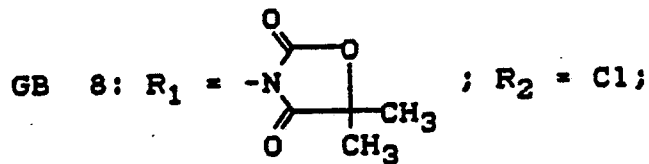


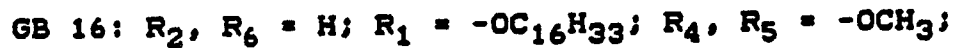
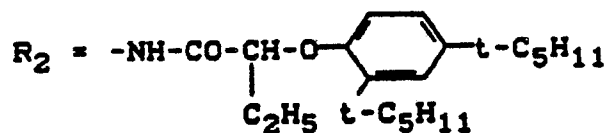
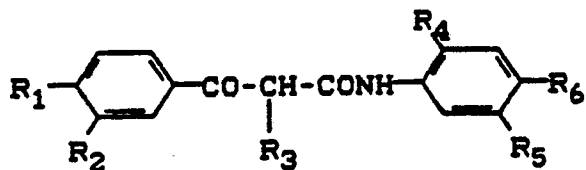
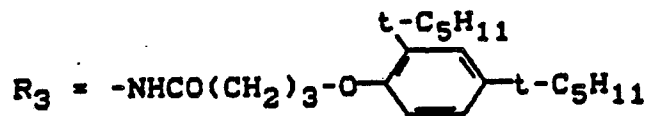
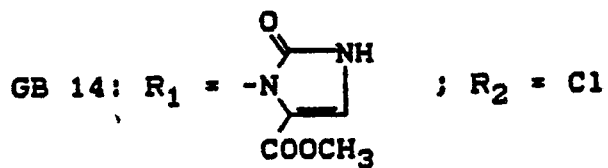
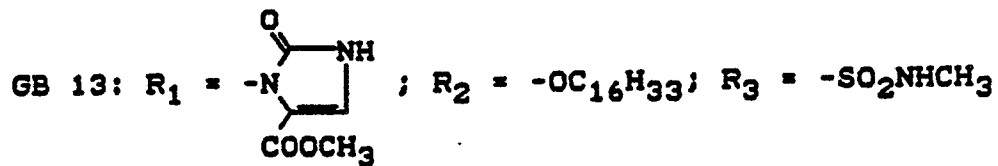
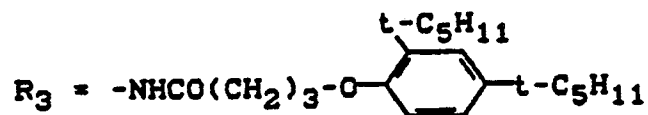
55



50

55

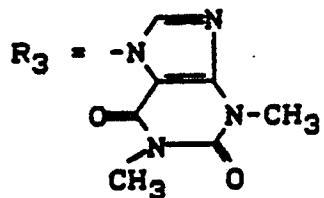




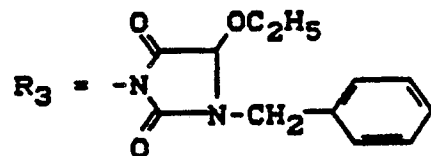
45

50

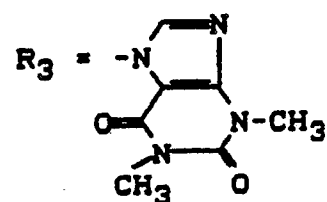
55



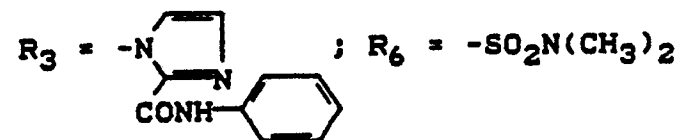
10 GB 17: $R_2, R_6 = H$; $R_1 = -OCH_3$, $R_4 = Cl$; $R_5 = -COOC_{12}H_{25}$;



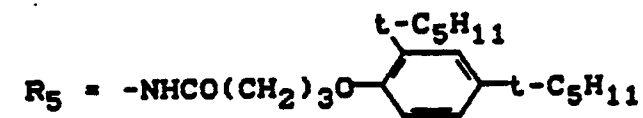
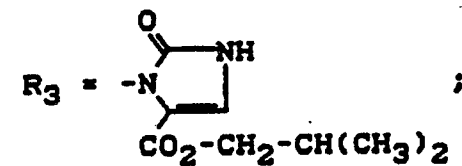
20 GB 18: $R_2 = H$; $R_1 = -OC_{16}H_{33}$; $R_4 = Cl$; $R_5, R_6 = -OCH_3$;

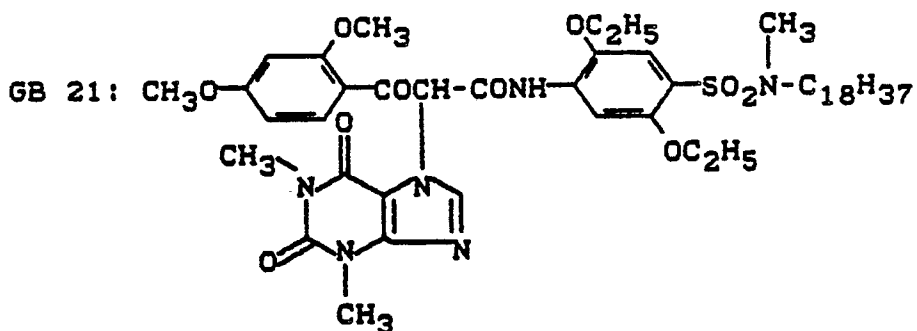


30 GB 19: $R_2, R_5 = H$; $R_1 = -OC_{16}H_{33}$; $R_4 = -OCH_3$;



40 GB 20: $R_2, R_6 = H$; $R_1, R_4 = -OCH_3$;





Das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und vorzugsweise eine Abfolge mehrerer solcher lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und gegebenenfalls dazwischen angeordneten nicht lichtempfindlichen Bindemittelschichten, wobei nach vorliegender Erfindung mindestens einer der vorhandenen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ein Gelbkuppler der angegebenen Formel emulgiert mit einem Ölbildner gemäß vorliegender Erfindung zugeordnet ist.

Der erfindungsgemäße Ölbildner kann alleine oder zusammen mit anderen bekannten Ölbildnern verwendet werden, wobei jedoch, falls der Gelbkuppler in einem Gemisch von Ölbildnern gelöst wird, ein solches Gemisch vorzugsweise zu wenigstens 50 Gew.-% aus einem Ölbildner der vorliegenden Erfindung besteht.

Bei den Ölbildnern handelt es sich allgemein um hochsiedende Substanzen, die für die zu dispergierenden Kuppler ein gutes Lösungsvermögen haben und die daher auch als Kupplert Lösungsmittel bezeichnet werden.

Die in den lichtempfindlichen Schichten verwendeten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen können als Halogenid Chlorid, Bromid und Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 12 mol-% aus Iodid, zu 0 bis 50 mol-% aus Chlorid und zu 50 bis 100 mol-% aus Bromid bestehen. In bestimmten Ausführungsformen handelt es sich um überwiegend kompakte Kristalle, die z.B. kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen. Sie lassen sich dadurch kennzeichnen, daß sie im wesentlichen eine Dicke von mehr als 0,2 μm aufweisen. Das durchschnittliche Verhältnis von Durchmesser zu Dicke ist bevorzugt kleiner als 8:1, wobei gilt, daß der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. In anderen Ausführungsformen können alle oder einzelne Emulsionen aber auch im wesentlichen tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 8:1 ist. Bei den Emulsionen kann es sich um heterodisperse, oder auch um monodisperse Emulsionen handeln, die bevorzugt eine mittlere Korngröße von 0,3 μm bis 1,2 μm aufweisen. Die Silberhalogenidkörnchen können auch einen geschichteten Kornaufbau aufweisen.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und oder spektral sensibilisiert sein; sie können auch durch geeignete Zusätze stabilisiert sein. Geeignete chemische Sensibilisatoren, spektrale Sensibilisierungsfarbstoffe und Stabilisatoren sind beispielsweise in Research Disclosure 17643 (Dezember 1978) beschrieben; verwiesen wird insbesondere auf die Kapitel III, IV und VI.

Das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält bevorzugt mindestens je eine Silberhalogenidemulsionsschicht für die Aufzeichnung von Licht jedes der drei Spektralbereiche Rot, Grün und Blau. Zu diesem Zweck sind die lichtempfindlichen Schichten in bekannter Weise durch geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe spektral sensibilisiert. Blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten müssen nicht notwendigerweise einen Spektralsensibilisator enthalten, da für die Aufzeichnung von blauem Licht in vielen Fällen die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreicht.

Jede der genannten lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder in bekannter Weise, z.B. bei der sogenannten Doppelschichtanordnung, auch zwei oder auch mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Üblicherweise sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet. Es sind aber auch andere Anordnungen denkbar. Zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit ist in der Regel eine nicht lichtempfindliche Zwischenschicht angeordnet, die Mittel zur Unterbindung der Fehldiffusion von Entwickleroxidationsprodukten enthalten kann. Falls mehrere Silberhalo-

genidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, können diese einander unmittelbar benachbart sein oder so angeordnet sein, daß sich zwischen ihnen eine lichtempfindliche Schicht mit anderer Spektralempfindlichkeit befindet (DE-A-1 958 709, DE-A-2 530 645, DE-A-2 622 922).

Erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien enthalten üblicherweise in räumlicher und spektraler Zuordnung zu den Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit Farbkuppler zur Erzeugung der unterschiedlichen Teilfarbenbilder Cyan, Purpur und Gelb, wobei die mit dem Ölbildner der vorliegenden Erfindung dispergierten Gelbkuppler einer blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht zugeordnet sind.

Unter räumlicher Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß der Farbkuppler sich in einer solchen räumlichen Beziehung zu der Silberhalogenidemulsionsschicht befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bild gemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild und dem aus dem Farbkuppler erzeugten Farbbild zuläßt. Dies wird in der Regel dadurch erreicht, daß der Farbkuppler in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst enthalten ist oder in einer hierzu benachbarten gegebenenfalls nichtlichtempfindlichen Bindemittelschicht.

Unter spektraler Zuordnung ist zu verstehen, daß die Spektralempfindlichkeit jeder der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und die Farbe des aus dem jeweils räumlich zugeordneten Farbkuppler erzeugten Teilfarbenbildes in einer bestimmten Beziehung zueinander stehen, wobei jeder der Spektralempfindlichkeiten (Rot, Grün, Blau) eine andere Farbe des betreffenden Teilfarbenbildes (im allgemeinen z.B. die Farben Cyan, Purpur bzw. Gelb in dieser Reihenfolge) zugeordnet ist.

Jeder der unterschiedlich spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschichten kann ein oder können auch mehrere Farbkuppler zugeordnet sein. Wenn mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, kann jede von ihnen einen Farbkuppler enthalten, wobei diese Farbkuppler nicht notwendigerweise identisch zu sein brauchen. Sie sollen lediglich bei der Farbentwicklung wenigstens annähernd die gleiche Farbe ergeben, normalerweise eine Farbe, die komplementär ist zu der Farbe des Lichtes, für das die betreffenden Silberhalogenidemulsionsschichten überwiegend empfindlich sind.

Rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist folglich bei bevorzugten Ausführungsformen mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp, Grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Kuppler vom Indazol- oder Pyrazoloazotyp. Blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten schließlich ist mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes zugeordnet. Farbkuppler dieser Art sind in großer Zahl bekannt und in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben. Beispielhaft sei hier auf die Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. PELZ in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III, Seite 111 (1961) und von K. VENKATARAMAN in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971), verwiesen.

Bei den erfindungsgemäßen Farbkupplern wie auch bei den übrigen im farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial vorhandenen Farbkupplern kann es sich sowohl um übliche 4-Äquivalentkuppler handeln als auch um 2-Äquivalentkuppler, bei denen zur Farberzeugung eine geringere Menge Silberhalogenid erforderlich ist. 2-Äquivalentkuppler leiten sich bekanntlich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind 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 zusätzlich in den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten vorhanden sein und dort als Maskenkuppler zur Kompensierung der unerwünschten Nebendichten der Bildfarbstoffe dienen. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind aber auch die bekannten Weißkuppler zu rechnen, die jedoch bei Reaktion mit Farbwentwickleroxidationsprodukten keinen Farbstoff ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbwentwickleroxidationsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwicklungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR- bzw. FAR-Kuppler. Der abgespaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbwentwickleroxidationsprodukten Kupplungsprodukte z.B. Farbstoffe erhalten werden können, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen.

Unter einer schwachen bzw. eingeschränkten Beweglichkeit ist eine Beweglichkeit zu verstehen, die so bemessen ist, daß die Konturen der bei der chromogenen Entwicklung gebildeten diskreten Farbstoffflecken

verlaufen und ineinander verschmiert werden. Dieses Ausmaß der Beweglichkeit ist einerseits zu unterscheiden von dem üblichen Fall der völligen Unbeweglichkeit in fotografischen Schichten, der in der herkömmlichen fotografischen Aufzeichnungsmaterialien für die Farbkuppler bzw. die daraus hergestellten Farbstoffe angestrebt wird um eine möglichst hohe Schärfe zu erzielen, und andererseits von dem Fall der völligen Beweglichkeit der Farbstoffe, der beispielsweise bei Farbdiffusionsverfahren angestrebt wird. Das Ausmaß der erfindungsgemäß angestrebten schwachen Beweglichkeit kann gesteuert werden durch Variation von Substituenten um beispielsweise die Löslichkeit im organischen Medium des Ölbildners oder die Affinität zur Bindemittelmatrix in gezielter Weise zu beeinflussen.

Für die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien eignen sich die üblichen Schichtträger, z.B. Träger aus Celluloseestern, z.B. Celluloseacetat und aus Polyestern. Geeignet sind ferner Papierträger, die gegebenenfalls beschichtet sein können z.B. mit Polyolefinen, insbesondere mit Polyethylen oder Polypropylen. Verwiesen wird diesbezüglich auf Research Disclosure 17643, Kapitel XVII.

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen filmbildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere Gelatine. Begußhilfsmittel und Weichmacher können verwendet werden. Verwiesen wird auf Research Disclosure 17643, Kapitel IX, XI und XII.

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern, die mindestens zwei reaktive Oxiran-, Aziridin- oder Acryloylgruppen enthalten. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem in DE-A-22 18 009 beschriebenen Verfahren zu härten. Es ist ferner möglich, die fotografischen Schichten bzw. die farbfotografischen Mehrschichtenmaterialien mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus DE-A-22 25 230, DE-A-23 17 677, DE-A-24 39 551, wie auch aus Research Disclosure 17 643, Kapitel X bekannt. Besonders ausgeprägt ist die stabilisierende Wirkung der erfindungsgemäßen Ölbildner, wenn Carboxylgruppen aktivierende Härtungsmittel, z.B. Carbamoylpyridinium- oder Carbamoyloxypyridiniumsalze verwendet werden.

Weitere geeignete Zusätze werden in der Research Disclosure 17 643 und in "Product Licensing Index" von Dezember 1971, Seiten 107-110, angegeben.

Geeignete Farbentwicklersubstanzen für das erfindungsgemäße Material sind insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, z.B. 4-Amino-N,N-diethyl-anilinhydrochlorid, 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N- β -(methansulfonamido)-ethyl-anilinsulfathydrat, 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N- β -hydroxyethyl-anilinsulfat, 4-Amino-N-ethyl-N-(2-methoxyethyl)-m-toluidin-di-p-toluolsulfonsäure und N-Ethyl-N- β -hydroxyethyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise beschrieben in J.Amer.Chem.Soc. 73, 3100 (1951) und in G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seiten 545 ff.

Nach der Farbentwicklung wird das Material üblicherweise gebleicht und fixiert. Bleichung und Fixierung können getrennt voneinander oder auch zusammen durchgeführt werden. Als Bleichmittel können die üblichen Verbindungen verwendet werden, z.B. Fe^{3+} -Salze und Fe^{3+} -Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

Im Falle von - hier bevorzugten - Farbumkehrmaterialien geht der Farbentwicklung eine Schwarz-Weißentwicklung und eine diffuse Zweitbelichtung oder chemische Verschleierung voraus.

45 Beispiel 1 (Einzelschicht)

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Celluloseacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g AgNO₃ mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

Schicht 1 (Antihaloschicht)

Schwarzes kolloidales Silbersol mit 1,5 g Gelatine und 0,33 g Ag.

Schicht 2 (Zwischenschicht)

0,6 g Gelatine

Schicht 3 (blauempfindliche Schicht)

- 5 blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,3 μm) aus 2,0 g AgNO_3 , mit 2,3 g Gelbkuppler GB 19 emulgiert in 1,15 g Ölbildner, und 2,8 g Gelatine.

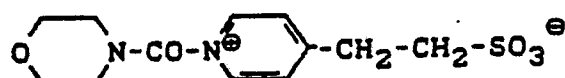
Schicht 4 (Schutzschicht)

10

1,2 g Gelatine.

Schicht 5 (Härtungsschicht)

- 15 1,3 g Gelatine und 0,5 g Härtungsmittel der folgenden Formel



20

Von dem Aufzeichnungsmaterial wurden drei verschiedene Versionen hergestellt (Proben 1, 2 und 3), die sich nur durch die Art des in Schicht 3 verwendeten Ölbildners unterschieden.

In Probe 1 bestand der Ölbildner zu 100 % aus Trikresylphosphat (TKP).

In Probe 2 bestand der Ölbildner zu je 50 Gew.-% aus TKP und I-2.

In Probe 3 bestand der Ölbildner zu 100 % aus I-2.

Die so hergestellten Proben wurden belichtet und in einer üblichen Color-Umkehrentwicklung, siehe Beispiel 2 der EP-A-62 202, entwickelt.

Die Absorptionskurven der entwickelten Proben wurde jeweils für Dichte 1,0 vermessen und daraus der Flankenabstand bei 50 % Absorption sowie die auf der langwelligen Flanke bei 30 % Absorption erreichte Wellenlänge bestimmt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Proben 2 und 3 zeigen einen deutlich engeren Flankenabstand der Absorptionskurve und reichen nicht soweit in den langwelligen, grünen Absorptionsbereich hinein wie die Probe 1. Sie zeigen somit ein farbreineres, weniger purpurnes Gelb als Probe 1.

Zur Überprüfung der Farbstoffstabilität bei Dunkellagerung werden die entwickelten Proben bei 80 ° C und 40 % relat. Feuchte 14, 28 und 42 Tage gelagert und die Änderung der Maximaldichte gemessen. Die in Tabelle 1 angegebenen relativen Maximaldichten $D_t/D_{10} \cdot 100$ zeigen eine deutlich höhere dark-fading-Stabilität für die Proben 2 und 3.

40

Beispiel 2 (Doppelschicht)

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Umkehrfarbentwicklung wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Celluloseacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO_3 angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g AgNO_3 mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

50

Schicht 1 (Antihaloschicht)

schwarzes kolloidales Silbersol mit 1,5 g Gelatine und 0,33 g Ag.

Schicht 2 (Zwischenschicht)

55

0,6 g Gelatine

Schicht 3 (1. blauempfindliche Schicht)

blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,25 μm) aus 0,5 g AgNO_3 , mit 0,6 g Gelbkuppler GB 19, emulgiert mit 0,3 g TKP und 0,75 g Gelatine.

Schicht 4 (2. blauempfindliche Schicht)

5

blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (3 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,8 μm) aus 1,15 g AgNO_3 , mit 1,35 g Gelbkuppler GB 19, emulgiert mit 0,7 g TKP und 1,6 g Gelatine.

Schicht 5 (3. blauempfindliche Schicht)

10

blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,03 μm) aus 0,2 g AgNO_3 , mit 0,8 g eines üblichen UV-Absorbers und 0,8 g Gelatine.

Schicht 6 (Schutzschicht)

15

0,7 g Gelatine.

Schicht 7 (Härtungsschicht)

20

1,5 g Gelatine und 0,7 g des in Beispiel 1 beschriebenen Härtungsmittels.

Von diesem Aufzeichnungsmaterial wurden drei verschiedene Versionen hergestellt, (Proben 4, 5 und 6) die sich nur durch die Art des in den Schichten 3 und 4 verwendeten Ölformers unterscheiden.

In Probe 4 bestand der Ölbildner zu 100 Gew.-% aus TKP. In Probe 5 bestanden die Ölformer zu je 50 Gew.-% aus TKP und I-2. In Probe 6 bestand der Ölformer zu 100 Gew.-% aus I-2.

25

Die Verarbeitung und Auswertung war die gleiche wie in Beispiel 1. Die Ergebnisse (Farbeinheit und dark-fading-Stabilität) sind in Tabelle 1 angegeben. Wieder zeigen die erfindungsgemäßen Varianten 5 und 6 eine höhere Farbreinheit und bessere dark-fading-Stabilität.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

| Probe Nr. | Flankenabstand der Absorptionskurve in nm bei halber Dichte | Absorptionswellenlänge bei 30 % Dichte der langwelligen Flanke | Darkfading-Stabilität | | | |
|-------------------|---|---|-----------------------|----------------|-----|-----|
| | | | Anfangsdichte | Restdichte [%] | | |
| | | | | 14d | 28d | 42d |
| 1 Vergleich | 89 | 507 | 3,10 | 95 | 83 | 69 |
| 2 erfindungsgemäß | 84 | 499 | 3,05 | 96 | 87 | 77 |
| 3 erfindungsgemäß | 80 | 492 | 3,08 | 98 | 92 | 82 |
| 4 Vergleich | 92 | 510 | 3,14 | 96 | 85 | 71 |
| 5 erfindungsgemäß | 86 | 501 | 3,18 | 97 | 90 | 79 |
| 6 erfindungsgemäß | 81 | 494 | 3,12 | 100 | 96 | 86 |

Beispiel 3

5

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Umkehrfarbentwicklung wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Celluloseacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g AgNO₃ mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

10

Schicht 1 (Antihaloschicht)

15 schwarzes kolloidales Silbersol mit 1,5 g Gelatine und 0,33 g Ag.

Schicht 2 (Zwischenschicht)

0,6 g Gelatine.

20

Schicht 3 (1. rotsensibilisierte Schicht)

rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,25 μm) aus 1,3 g AgNO₃, mit 0,38 g Verbindung Blaugrünkuppler C-1, emulgiert in 0,19 g TKP, und 1,3 g Gelatine.

25

Schicht 4 (2. rotsensibilisierte Schicht)

rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (3 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,8 μm) aus 2,0 g AgNO₃, mit 1,2 g Blaugrünkuppler C-1 emulgiert in 0,6 g TKP, und 1,8 Gelatine.

30

Schicht 5 (Zwischenschicht)

1,1 g Gelatine und 0,5 g 2,5-Diisooctylhydrochinon.

35

Schicht 6 (1. grünsensibilisierte Schicht)

grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,25 μm) aus 1,3 g AgNO₃, mit 0,32 g Purpurkuppler M-1, emulgiert mit 0,16 g TKP und 1,0 g Gelatine.

40

Schicht 7 (2. grünsensibilisierte Schicht)

grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (3 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 μm) aus 1,4 g AgNO₃, mit 1,16 g Purpurkuppler M-1, emulgiert in 0,58 g TKP und 1,35 g Gelatine.

45

Schicht 8 (Gelbfilterschicht)

gelbes kolloidales Silbersol mit 0,18 g Ag, 1,0 g Gelatine und 0,3 g 2,5-Diisooctylhydrochinon.

Schicht 9 (1. blauempfindliche Schicht)

50

blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,25 μm) aus 0,5 g AgNO₃, mit 0,6 g Gelbkuppler GB 19, emulgiert mit 0,3 Ölbildner I-2 und 0,75 g Gelatine.

Schicht 10 (2. blauempfindliche Schicht)

55

blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (3 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,8 μm) aus 1,15 g AgNO₃, mit 1,35 g Gelbkuppler GB 19, emulgiert mit 0,3 g Ölbildner I-2 und 1,6 g Gelatine.

Schicht 11 (3. blauempfindliche Schicht)

blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,03 μm) aus 0,2 g AgNO_3 , mit 0,8 g eines üblichen UV-Absorbers und 0,8 g Gelatine.

5

Schicht 12 (Schutzschicht)

0,7 g Gelatine.

10 Schicht 13 (Härtungsschicht)

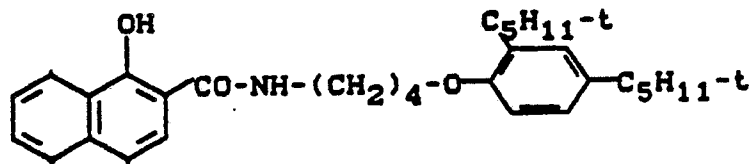
1,5 g Gelatine und 0,7 g des in Beispiel 1 beschriebenen Härtungsmittels.

Die Behandlung und Verarbeitung war die gleiche wie in Beispiel 1. Das erhaltene Bild zeigt reine Farben, insbesondere ein reines gelb, und sehr gute dark-fading-Stabilität.

15 Folgende Kuppler wurden verwendet

C-1

20



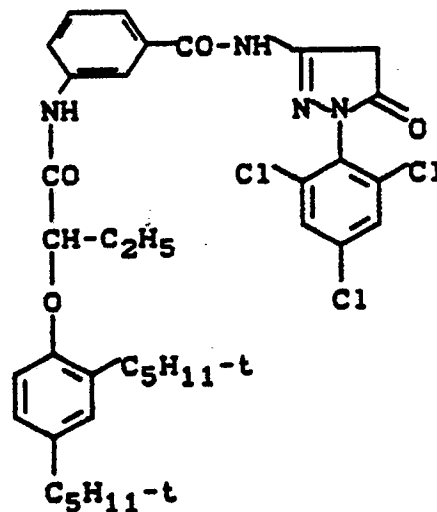
25

M-1

30

35

40



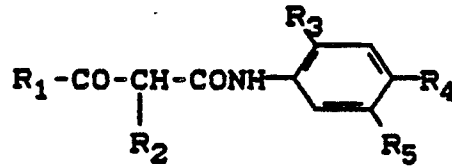
45

Ansprüche

50

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Gelbkuppler gelöst in einem Ölbildner zugeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Gelbkuppler der Formel

55



5

entspricht, worin

R₁ tert.-Butyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl,

10 R₂ Wasserstoff oder eine Abspaltgruppe,

R₃ Wasserstoff, Alkoxy oder Halogen

R₄ Wasserstoff, Alkoxy oder Dialkylaminosulfonyl und

R₅ Wasserstoff, Alkoxy oder einen Ballastrest bedeuten und wobei das Kupplermolekül wenigstens einen Ballastrest enthält,

15 und als Ölbildner ein polymerer Ester von aromatischen oder aliphatischen Dicarbonsäuren verwendet wird.

2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Ölbildner ein polymerer Phthalsäure- oder Adipinsäureester verwendet wird.

3. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ölbildner eine Viskosität von 50 bis 5000 mPa.s aufweist.

20 4. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Diol der polymeren Ester Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen verwendet werden, deren Kohlenstoffkette durch 1 bis 3 Ethersauerstoffatome unterbrochen sein kann.

5. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Kuppler zu Ölbildner 1:0,1-2 beträgt.

25

30

35

40

45

50

55