

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **78100382.7**

51 Int. Cl.²: **G 03 C 5/54, C 09 B 29/08,**
C 07 D 209/00, C 07 C 107/04

22 Anmeldetag: **12.07.78**

30 Priorität: **22.07.77 DE 2733112**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert Aktiengesellschaft**
Zentralbereich Patente,
Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk. (DE)

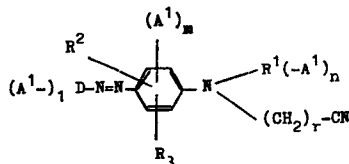
72 Erfinder: **Stolzenburg, Rudolf, Chem.-Ing.grad.**
Prinz-Georg-Strasse 100
D-4000 Düsseldorf. (DE)

72 Erfinder: **Marx, Paul, Dr.**
Nauener Strasse 25
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

72 Erfinder: **Püschel, Walter, Dr.**
Berta-von-Suttner-Strasse 54
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

84 **Fotografisches Farbdiffusionsübertragungsverfahren.**

57 Für das fotografische Farbdiffusionsübertragungsverfahren geeignete nicht diffundierende farbgebende Verbindungen, die bei Entwicklung bildmässig diffundierende gelbe mit einer Cyanalkylaminogruppe substituierte AZO Farbstoffe freisetzen. Diese farbgebenden Verbindungen entsprechen der Formel



worin D einen heterocyclischen oder carbocyclischen Rest bedeutet und A¹ einen oxidierbaren Trägerrest, der an beliebiger Stelle an den Farbstoffrest angeknüpft wird und aus dem bei der Entwicklung entweder in oxidierter Form oder in nicht oxidierter Form mindestens ein Teil abgespalten wird unter Freisetzung des diffundierenden Azofarbstoffes

EP 0 000 511 A1

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Hs/AB

Patentabteilung

Fotografisches Farbdiffusionsübertragungsverfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder nach dem Farbstoffdiffusionsübertragungsverfahren sowie ein hierfür geeignetes fotografisches Material, das neue diffusionsfeste, farbgebende Verbindungen enthält, die gelbe diffundierende Azofarbstoffe mit einer Cyanalkylaminogruppe in Freiheit setzen.

Unter den bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Herstellung farbiger photographischer Bilder nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren, gewinnen in jüngster Zeit zunehmend solche an Bedeutung, die auf der Verwendung diffusionsfest eingelagerter farbgebender Verbindungen beruhen, aus denen bei der Entwicklung diffundierende Farbstoffe oder Farbstoffvorläuferprodukte bildmäßig abgespalten und auf eine Bildempfangsschicht übertragen werden.

Zu den hierfür geeigneten, farbgebenden Verbindungen sind beispielsweise die in der DT-PS 1 095 115 beschriebenen nichtdiffundierenden Farbkuppler zu zählen, die bei der Entwicklung als Folge einer Reaktion mit dem Oxidationsprodukt einer aus einem primären aromatischen Amin bestehenden Farb-

- 2 -

entwicklerv Verbindung, einen vorgebildeten oder bei der Farbkupplung erzeugten Farbstoff in diffundierender Form in Freiheit setzen. Die Auswahl der benötigten Entwicklerv Verbindung beschränkt sich hierbei naturgemäß auf Farbentwickler.

Weiterhin ist hierbei auf die in der DT-OS 1 930 215 beschriebenen nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindungen hinzuweisen, die über eine spaltbare Hydrazongruppierung einen vorgebildeten latent diffusionsfähigen Farbstoffrest mit einem diffusionsfest machenden Rest verknüpft enthalten. Diese Verbindungen sind nicht als Farbkuppler zu bezeichnen, und es hat sich auch erwiesen, daß die Auswahl der Entwicklerv Verbindungen, die zur Freisetzung des diffundierenden Farbstoffrestes erforderlich sind, keineswegs auf die üblichen Farbentwickler beschränkt ist, sondern daß auch Schwarz-Weißentwickler z.B. Brenzkatechine sehr gut brauchbar sind.

In der DT-OS 1 772 929 sind ferner nichtdiffundierende farbige Verbindungen mit einer besonderen Gruppierung beschrieben, die bei der Entwicklung eine oxidative Ringschlußreaktion eingehen und hierbei einen vorgebildeten Farbstoffrest in diffundierender Form in Freiheit setzen. Die dort vorgestellten Verbindungen lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die Verbindungen der einen Gruppe benötigen zur Entwicklung eine übliche Farbentwicklerv Verbindung, mit deren Oxidationsprodukt sie kuppeln und in einer nachfolgenden Ringschlußreaktion den vorgebildeten Farbstoffrest in diffundierender Form in Freiheit setzen. Die Verbindungen der anderen Gruppe stellen selbst Silberhalogenidentwicklungsmittel dar und vermögen daher auch in Abwesenheit weiterer Entwicklerv Verbindungen in der oxidierten Form die vorerwähnte Ringschlußreaktion unter Freisetzung der diffundierenden Farbstoffe einzugehen.

- 3 -

Schließlich seien an dieser Stelle noch erwähnt die nicht-diffundierenden farbgebenden Verbindungen der DT-OS 2 242 762. Hierbei handelt es sich um Sulfonamidophenole und Sulfonamido-aniline, die nach der bei der Entwicklung erfolgten Oxidation unter dem Einfluß des Entwickleralkalis unter Freisetzung
5 diffundierender Farbstoffe mit einer freien Sulfamoylgruppe gespalten werden.

Die obenerwähnten farbgebenden Verbindungen arbeiten ausnahmslos negativ, d.h. die bildmäßige Verteilung des freigesetzten diffundierenden Farbstoffes entsteht bei Verwendung
10 üblicher (negativ arbeitender) Silberhalogenidemulsionen in Übereinstimmung mit dem bei der Entwicklung erzeugten negativen Silberbild. Zur Erzeugung positiver Farbstoffbilder bedarf es daher der Verwendung von direktpositiven Silberhalogenidemulsionen oder andernfalls der Anwendung eines geeigneten Um-
15 kehrverfahrens.

Aus den DT-OSen 2 402 900 und 2 543 902 sind weiterhin nicht-diffundierende farbgebende Verbindungen bekannt, die in nicht oxidiert Form zu einer Spaltungsreaktion unter alkalischen
20 Entwicklungsbedingungen befähigt sind, wobei ein diffundierender Farbstoff in Freiheit gesetzt wird, und bei denen andererseits in oxidiert Form die oben erwähnte Spaltungsreaktion erschwert oder verhindert wird. Derartige Verbindungen sind in Kombination mit herkömmlichen Negativemulsionen zur Herstellung positiver Übertragsfarbbilder geeignet.
25

Es ist schwierig unter den bisher bekannten farbgebenden Verbindungen geeignete auszusuchen, die in jeder Hinsicht zufriedenstellend sind, und zwar sowohl einerseits hinsichtlich ihrer ausreichenden Reaktivität und andererseits hinsichtlich ihrer ausreichenden Stabilität.
30 Sie sollen die diffundierenden Farbstoffe nicht bereits bei der alkalischen Entwicklung in Freiheit setzen, sondern

erst, nachdem eine bildmäßige Oxidation durch das bildmäßig entwickelte Silberhalogenid stattgefunden hat. Andererseits muß die Freisetzung der diffundierenden Farbstoffe entweder aus der oxidierten oder aus der nicht oxidierten Form der farbgebundenen Verbindungen rasch genug erfolgen und ebenso ist ein schneller Übertrag der diffundierenden Farbstoffe erforderlich.

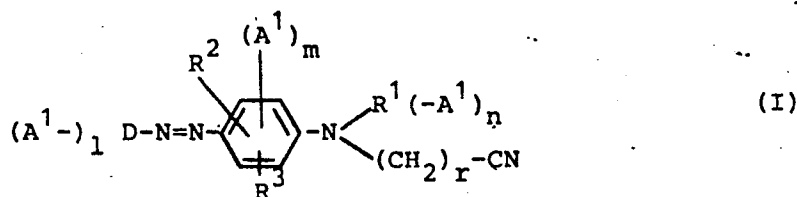
Sehr wichtig ist, daß die Farbstoffe in der Bildempfangsschicht in ausreichendem Maße festgelegt werden können und daß sie außerdem ausgezeichnete spektrale Eigenschaften und hervorragende Stabilität gegen Licht und Wärme aufweisen.

In der DT-OS 2 626 821 sind gelbe Farbstoffe liefernde farbgebende Verbindungen für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren beschrieben, die sich durch besonders vorteilhafte Absorptionsspektren auszeichnen sollen sowie eine ausgezeichnete Farbstabilität aufweisen sollen. Es wurde jedoch festgestellt, daß die aus diesen farbgebenden Verbindungen freigesetzten gelben Farbstoffe hinsichtlich ihrer Stabilität gegenüber Licht sehr zu wünschen übrig lassen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde neue farbgebende Verbindungen für das Farbdiffusionsübertragsverfahren anzugeben, aus denen bei der fotografischen Entwicklung diffundierende gelbe Farbstoffe in Freiheit gesetzt werden, die erwünschte spektrale Eigenschaften sowie eine gute Beizenfestigkeit aufweisen, und die sich ferner durch eine verbesserte Stabilität gegenüber Licht auszeichnen.

- 5 -

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein fotografisches Farbdiffusionsübertragungsverfahren zur Herstellung farbiger Bilder, bei dem ein fotografisches Material mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und einer dieser zugeordneten nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindung bildmäßig belichtet und mit einem Silberhalogenid-entwicklungsmittel entwickelt wird, wobei durch das Entwickleralkali bildmäßig ein diffundierender Farbstoff aus der nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindung abgespalten und auf eine Bildempfangsschicht übertragen wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, das als nichtdiffundierende farbgebende Verbindung eine Verbindung der folgenden Formel I verwendet wird:



worin bedeuten:

A^1 einen, einen diffusionsfestmachenden Rest enthaltenden oxidierbaren organischen Trägerrest, aus dem unter den Bedingungen der photographischen Entwicklung entweder in oxidierter Form oder in nichtoxidierte Form durch Entwickleralkali mindestens ein Teil zusammen mit dem diffusionsfestmachenden Rest abgespalten wird unter gleichzeitiger bildmäßiger Freisetzung eines diffundierenden Azofarbstoffes;

D einen heterocyclischen oder carbocyclischen aromatischen Rest, vorzugsweise eine Phenylgruppe,

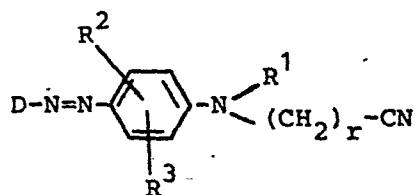
R^1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, Aralkyl oder Aryl,

- 6 -

R^2 und R^3 (gleich oder verschieden), je einen der unter R^1 genannten Reste, Sulfo, $-\text{COOR}^4$, Halogen, Trihalogenmethyl, Acylamino, Acyloxy (wobei die genannten Acylreste sich ableiten von aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren, einschließlich aliphatischer und aromatischer Carbaminsäuren und Kohlensäuremonoester), ferner Carbamoyl, Sulfamoyl, $-\text{OR}^4$, $-\text{SR}^4$, $-\text{SOR}^4$, $-\text{SO}_2-\text{R}^4$ (wobei R^4 eine der für R^1 angegebenen Bedeutungen hat), $-\text{NO}_2$ oder $-\text{CN}$

1, m und n jeweils 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß $1 + m + n = 1$
r eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 2 oder 3.

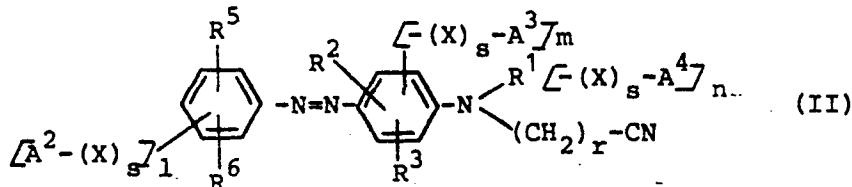
Die erfindungsgemäßen farbgebenden Verbindungen enthalten somit einen Azofarbstoffrest der Formel



der entweder über die Gruppe D oder den Rest R^1 oder über den dargestellten Benzolring mit einem diffusionsfestmachenden oxidierbaren organischen Trägerrest verbunden ist. Dieser Trägerrest ist dabei von solcher Art, daß er entweder in oxidierter Form oder in nichtoxidierte Form unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung durch Entwickleralkali aus den farbgebenden Verbindungen abgespalten wird, so daß diffundierende Azofarbstoffe in Freiheit gesetzt werden. Trägerreste A^1 mit derartigen Funktionen sind bekannt. Hier sei beispielsweise auf die in der eingangs erwähnten DT-OS 2 242 762 beschriebenen Sulfonamidophenole und Sulfonamidoaniline hingewiesen, die nach der bei der Entwicklung erfolgten Oxidation unter Einfluß des Entwickleralkalis unter Freisetzung diffundierender Farbstoffe mit einer freien Sulfonamidgruppe gespalten werden. Weiterhin sei beispielsweise verwiesen auf die in DT-OS 2 505 248 und in der deutschen Patentanmeldung P 2 645 656.4 beschriebenen Verbindungen, z.B.

- 7 -

die 3-Sulfonamidoindolverbindungen, die in ähnlicher Weise, wenn sie oxidiert sind, einer Spaltung durch das Entwickleralkali unterliegen und hierbei diffundierende Farbstoffe in Freiheit setzen. Auch diese Verbindungen ermöglichen somit einen Farbübertrag an Stellen, in denen eine Entwicklung stattfindet. Weiterhin müssen an dieser Stelle die DT-OSen 2 402 900 und 2.543 902 erwähnt werden. In diesen beiden Offenlegungsschriften sind farbgebende Verbindungen beschrieben, die in einer Spaltungsreaktion unter alkalischen Entwicklungsbedingungen aus der nicht oxidierten Form diffundierende Farbstoffe in Freiheit setzen und bei denen andererseits in oxidierten Form die oben erwähnte Spaltungsreaktion erschwert oder verhindert wird. Derartige Verbindungen ermöglichen somit einen Farbübertrag nur an solchen Stellen, in denen nicht eine durch die Entwicklung bedingte Oxidation stattgefunden hat. Sie sind somit zur Herstellung positiver Übertragsbilder geeignet. Bevorzugt verwendete erfindungsgemäße Verbindungen entsprechen der folgenden Formel II:



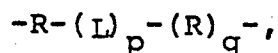
20 worin bedeuten

A² einen gegebenenfalls über ein Bindeglied X angeknüpften einen diffusionsfestmachenden Rest enthaltenden oxidierbaren organischen Trägerrest in o-, m- oder p-Stellung zur Azogruppe, aus dem unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung entweder in oxidierten Form oder in nicht oxidierten Form durch Entwickleralkali mindestens ein Teil

zusammen mit dem diffusionsfestmachenden Rest abgespalten wird unter gleichzeitiger bildmäßiger Freistellung eines diffundierenden Azofarbstoffes; einen gegebenenfalls über ein Bindeglied X angeknüpften einen diffusionsfestmachenden Rest enthaltenden oxidierbaren organischen Trägerrest, der entweder direkt oder über einen der Substituenten R^2 und R^3 in o- oder m-Stellung an den die Cyanalkylaminogruppe tragenden Phenylring angeknüpft ist und aus dem unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung entweder in oxidierter Form oder nicht oxidierter Form durch Entwickleralkali mindestens ein Teil zusammen mit dem diffusionsfestmachenden Rest abgespalten wird unter gleichzeitiger bildmäßiger Freisetzung eines diffundierenden Azofarbstoffes,

einen gegebenenfalls über ein Bindeglied X angeknüpften, einen diffusionsfestmachenden Rest enthaltenden oxidierbaren organischen Trägerrest, der mit dem Substituenten R^1 verknüpft ist und aus dem unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung entweder in oxidierter Form oder in nicht oxidierter Form durch Entwickleralkali mindestens ein Teil zusammen mit dem diffusionsfestmachenden Rest abgespalten wird, unter gleichzeitiger bildmäßiger Freisetzung eines diffundierenden Azofarbstoffs;

(gleich oder verschieden) je einen Substituenten der bei der Erläuterung der Formel I für R^2 und R^3 angegebenen Art, vorzugsweise Wasserstoff, Halogen wie Chlor, Alkyl wie Methyl, Alkoxy wie Methoxy, Acylamino wie Acetamino oder Nitro, ein bivalentes Bindeglied der Formel

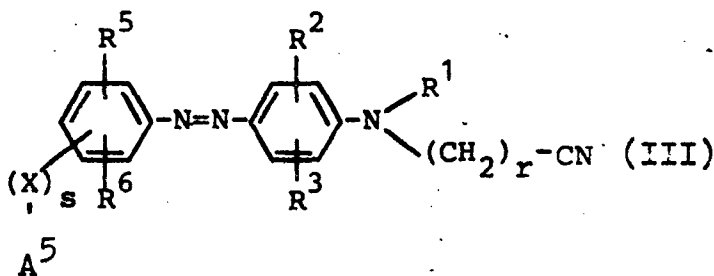


- 9 -

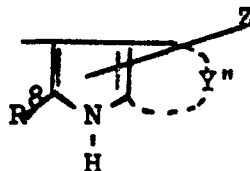
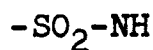
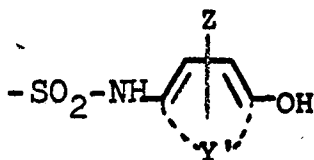
worin R einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest bedeutet und wobei die beiden Reste R gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben können;

- 5 L -O-, -CO-, -CONR⁷, -SO₂NR⁷, -O-CO-NR⁷, -S-,
-SO₂-, -SO- bedeutet (R⁷ = Wasserstoff oder Alkyl)
p = 0 oder 1
q = 0 oder 1, wobei q = 1, falls p = 1
s = 0 oder 1
10 und worin R¹, R², R³, l, m, n und r die bereits angegebene Bedeutung haben.

Besonders bevorzugte Verbindungen der vorliegenden Erfindung entsprechen der folgenden Formel III.



- 15 worin die Symbole R¹, R², R³, R⁵, R⁶, X, r und s die bereits angegebene Bedeutung haben und A⁵ den mit mindestens einem diffusionsfestmachendem Rest substituierten Rest einer der folgenden Formeln bedeutet

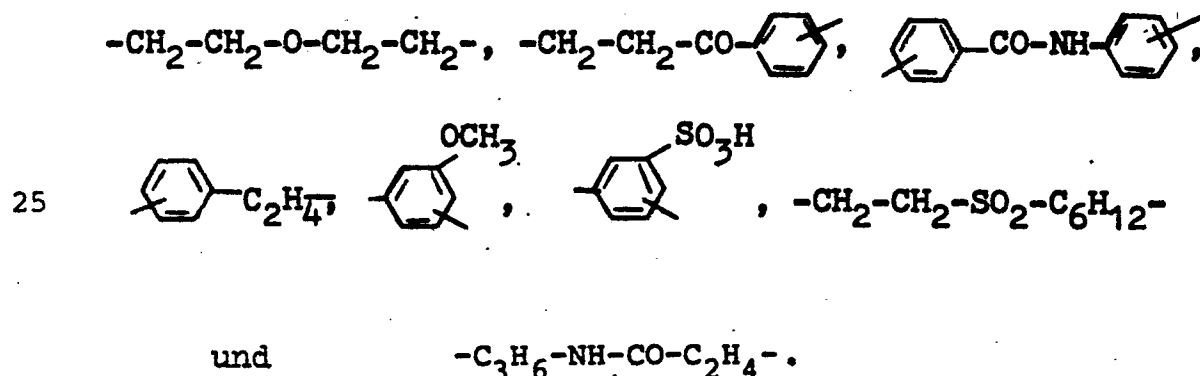


- 20 worin

5 für einen zur Vervollständigung eines ankonden-
 10 sierten gegebenenfalls substituierten carbocyclischen
 oder heterocyclischen Ringes steht, und
 15 R⁸ Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Aryl, eine heterocyclische
 Gruppe Carboxyl, Carbamoyl oder Alkoxy-carbonyl be-
 deutet.

10 A⁵ stellt somit in der bevorzugten Ausführungsform der vor-
 liegenden Erfindung zusammen mit der verknüpfenden -NH-SO₂-
 gruppierung einen nicht diffundierenden oxidierbaren or-
 ganischen Trägerrest dar, und zwar einen solchen Trägerrest,
 15 der nur in oxidierte Form einer Spaltung durch das Ent-
 wickleralkali unterliegt. Eine Farbstoffdiffusion findet
 daher nur an den Stellen im fotografischen Material statt, in
 denen eine Silberhalogenidentwicklung erfolgt. Farbgebende
 Verbindungen mit Trägerresten der durch A⁵ dargestellten Art
 sind beschrieben in DT-OS 2 242 762, in DT-OS 2 505 248 und
 20 der deutschen Patentanmeldung P 2 645 656.4.

Das in den allgemeinen Formeln II bis III dargestellte biva-
 lente Bindeglied X kann beispielsweise ein Rest einer der
 folgenden Formeln sein:



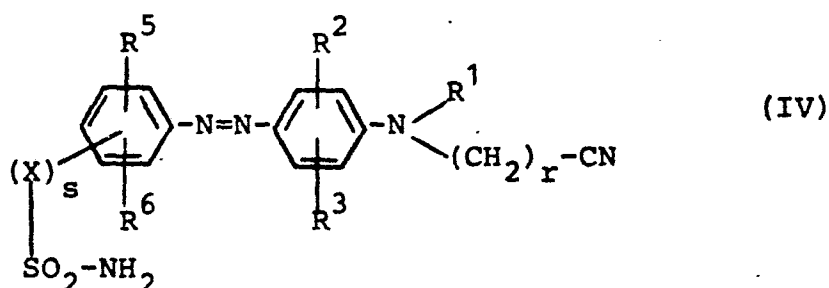
- Es ist darauf hinzuweisen, daß die erfindungsgemäßen farbgebenden Verbindungen als intakte Moleküle in den Schichten des fotografischen Materials nicht diffundieren sollen. Zu diesem Zweck enthalten sie einen diffusionsfest machenden Rest z.B. den Rest Z.

Ausreichende Diffusionsfestigkeit der farbgebenden Verbindungen kann bereits selbst dann gegeben sein, wenn die farbgebenden Verbindungen keine längeren Alkylreste enthalten, da auch dann das Molekül je nach Farbstoffrest eine hinreichende Größe haben kann. Andernfalls besteht die Möglichkeit, die farbgebenden Verbindungen durch Auswahl von Resten geeigneter Größe genügend diffusionsfest zu machen.

Als diffusionsfestmachende Reste 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 gradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppen und gegebenenfalls auch isocyclische oder heterocyclische oder aromatische Gruppen mit im allgemeinen 8 - 20 C-Atomen enthalten. Mit dem übrigen Molekülteil sind diese Reste entweder direkt oder indirekt, z.B. über eine der folgenden Gruppen verbunden: -NHCO- , $\text{-NHSO}_2\text{-}$, -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 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, als "diffusionsfestmachende Reste" auch kürzerkettige Reste zu verwenden.

Bei der Entwicklung wird aus den erfindungsgemäßen nicht diffundierenden farbgebenden Verbindungen mindestens ein Teil des Trägerrestes zusammen mit dem diffusionsfestmachenden Rest abgespalten unter Freisetzung eines 5 diffundierenden Azofarbstoffes. Gleichzeitig kann sich in dem abgespaltenen Trägerrest eine chemische Umwandlung vollziehen, z.B. eine intramolekulare Umlagerung etwa in Form einer Ringschlußreaktion.

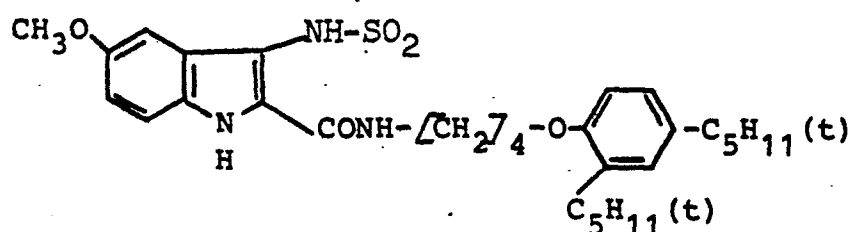
Die freigesetzten diffundierenden Azofarbstoffe weisen 10 beispielsweise im Fall der nicht diffundierenden farbgebenden Verbindungen der Formel III eine freie Sulfamoylgruppe auf und entsprechen der folgenden Formel IV

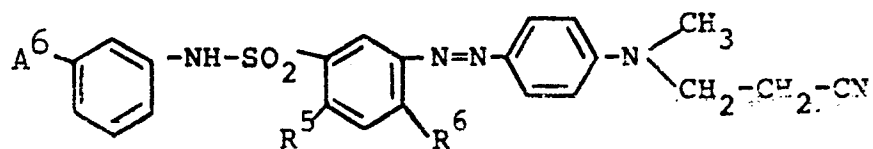


wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , r und s die bereits angegebene 15 Bedeutung haben.

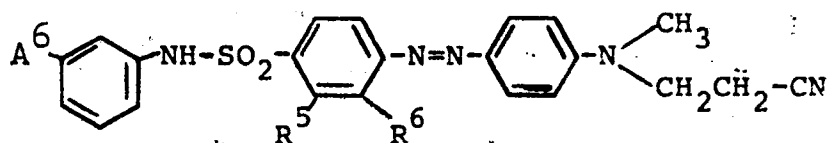
Beispiele für geeignete farbgebende Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung sind die folgenden:

$A^6 =$



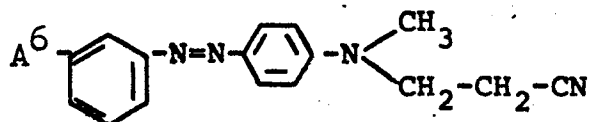


Verbindung Nr.	R ⁵	R ⁶	λ_{max} [nm]
1	H	H	424
2	H	Cl	436
3	H	CH ₃	423
4	H	OCH ₃	426
5	Cl	H	430
6	CH ₃	H	417



Verbindung Nr.	R ⁵	R ⁶	λ_{max} [nm]
7	H	H	421
8	Cl	H	447
9	CH ₃	H	433

Verbindung Nr. 10



λ_{max} : 420 nm

Herstellung von Verbindung Nr. 2

a) 3-(4-N-Methyl-N-cyanäthyl-aminobenzol-azo)-4-chlorbenzolsulfonsäure

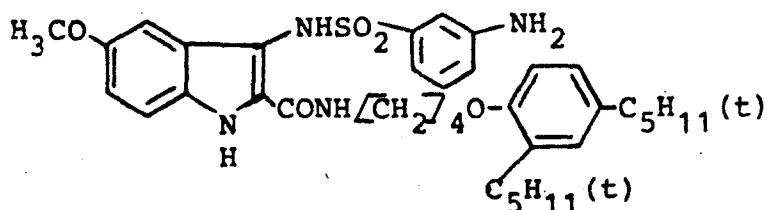
5 Zu einer Suspension von 69,2 g 3-Amino-4-chlorbenzolsulfonsäure (90 %ig) in 500 ml H₂O und 90 ml konzentrierter Salzsäure wurde eine Lösung von 20,7 g Natriumnitrit in 60 ml H₂O bei 0-5°C zugetropft. Die Suspension wurde 30 Min. nachgerührt. Überschüssiges Nitrit wurde mit Amidosulfonsäure zerstört. Die Suspension wurde bei 10 5-10°C eingetragen in eine Lösung von 48 g 3-(N-Methylanilino)-propionsäurenitril in 240 ML Aceton. Anschließend wurde der pH-Wert mit 20 %iger Natriumacetatlösung auf 3,5 eingestellt. Es wurde 3 Stunden bei 5-10°C und anschließend ohne Kühlung über Nacht nachgerührt. Der 15 Farbstoff wurde abgesaugt, mit 10 %iger Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Ausbeute 93 g; Fp.: >225°(Z).

b) 3-(4-N-Methyl-N-cyanäthyl-aminobenzol-azo)-4-chlorbenzolsulfonsäurechlorid

20 In eine Vorlage von 140 ml Dimethylformamid wurden 22,8 ml POCl₃ eingetragen. Die Lösung wurde auf 25°C gekühlt und 19 g 3-(4-N-Methyl-N-cyanäthyl-aminobenzol-azo)-4-chlorbenzolsulfonsäure wurden bei 25°C eingetragen. Es wurde 1 Stunde bei 25°C nachgerührt. Anschließend wurde der Ansatz auf Eis ausgetragen und der ausfallende 25 Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 18 g; Fp.: >155°(Z).

c) Verbindung Nr. 2.

6,48 g der Verbindung der folgenden Formel



die durch Umsetzung von 2-(2,4-Ditert.-pentylphenoxybutyl-
 5 amino-carbonyl)-3-amino-5-methoxy-indol (dessen Darstellung
 nach einer in der deutschen Patentanmeldung P 2 645 656.4
 beschriebenen Methode erfolgt) mit 3-Nitrobenzolsulfon-
 säurechlorid und anschließend katalytischer Hydrierung
 hergestellt wurde, wurde mit 100 ml Chloroform und 3,2 ml
 10 Pyridin angeschlämmt und mit 4,4 g 3-(N-Methyl-N-cyan-
 äthyl-aminobenzol-azo)-4-chlorbenzolsulfonsäurechlorid
 versetzt. Der Ansatz wurde 10 Stunden bei 40°C gerührt.
 Anschließend wurde der Ansatz gekühlt und unter Zugabe
 von 350 ml Methanol 30 Minuten gerührt. Der ausfallende
 15 Niederschlag wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen
 und getrocknet.

Ausbeute 6,1 g; Fp.: 244-246° (Z).

In analoger Weise können auch die übrigen farbgebenden
 Verbindungen der vorliegenden Erfindung hergestellt
 20 werden.

Für die Absorptionsmessung und Lichtechtheitsprüfung
 (siehe Beispiel 2) werden die aus den erfindungsgemäßen
 farbgebenden Verbindungen abgespaltenen diffundierenden
 Farbstoffe verwendet. Beispielhaft sei an dieser Stelle
 25 die Herstellung des aus Verbindung 2 freigesetzten Farb-
 stoffes beschrieben.

Farbstoff aus Verbindung 2:

1,73 g 3-Aminobenzolsulfonsäureamid wurden in 40 ml Chloroform und 3,2 ml Pyridin angeschlämmt und mit 4,4 g 3-(4-N-Methyl-N-cyanäthyl-aminobenzol-azo)-4-chlorbenzolsulfonsäurechlorid (90 %ig) versetzt. Es wurde 4 h bei 40°C nachgerührt. Es wurden weitere 0,4 g Sulfochlorid zugesetzt und erneut 3 Stunden bei 40°C gerührt. Der ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt und mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Das Nutschgut wurde mit 2 n Salzsäure verrührt, abgesaugt, mit 2 n Salzsäure und H₂O gewaschen. Anschließend wurde die Substanz durch mehrfaches Extrahieren mit Essigester und Einengen der Mutterlauge gereinigt. Ausbeute 3,5; Fp.: 120-122° (Z).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind gelb gefärbt. Sie werden den Gießlösungen für die Schichten des fotografischen Materials nach einer der üblichen Methoden einverleibt. Die pro Liter Gießlösung verwendete Menge an farbbgebender Verbindung variiert in relativ weiten Grenzen, wobei die günstigste Konzentration anhand einfacher Versuche festgestellt wird. Beispielsweise werden pro Liter Gießlösung 5 bis 80 g, vorzugsweise 20 bis 40 g, farbbgebende Verbindung verwendet.

Die zur Erzielung des gewünschten Effektes erforderliche Zuordnung zwischen diffusionsfester farbbgebender Verbindung und Silberhalogenid kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß die diffusionsfesten Verbindungen unter Ausnutzung vorhandener wasserlöslichmachender Gruppen aus wässrig-alkalischen Lösungen in die Gießlösungen eingebracht werden. Die nicht-diffundierenden farbbgebenden Verbindungen können aber auch in die Schichten nach einem der bekannten

Emulgierverfahren eingearbeitet werden. Solche Verfahren sind beispielsweise in den englischen Patentschriften 791 219 und 1 099 414 bis 1 099 417 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, wäßrige Dispersionen der farbgebenden Verbindungen herzustellen und den jeweiligen Gießlösungen zuzusetzen. Hierzu werden wäßrige Aufschlämmungen der farbgebenden Verbindung beispielsweise durch intensives Rühren unter Zusatz von scharfkantigem Sand oder durch Anwendung von Ultraschall fein vermahlen. In einer weiteren Ausführungsform kann es beispielsweise erwünscht sein, die farbgebenden Verbindungen gemeinsam mit Silberhalogenid und gegebenenfalls Entwickler-
substanzen in Form sogenannter Mikrokapseln in die Schicht einzulagern, wobei auch zwei oder mehr verschieden sensibilisierte lichtempfindliche Silberhalogenid-Emulsionen und die entsprechenden diffusionsfesten Verbindungen in einer einzigen Schicht nach der Art der sogenannten Mischkorn-Emulsionen vereinigt werden, wie dies beispielsweise in der amerikanischen Patentschrift 2 698 794 beschrieben ist. Die nicht diffundierenden farbgebenden Verbindungen können in einer lichtempfindlichen Schicht selbst oder in einer Nachbarschicht untergebracht sein. Beispielsweise ist der rotempfindlichen Schicht eine einen blaugrünen Farbstoff abspaltende Verbindung, der grünempfindlichen Schicht eine einen purpurnen Farbstoff abspaltende Verbindung, und der blauempfindlichen Schicht eine der erfindungsgemäßen einen gelben Farbstoff abspaltende farbgebende Verbindung zugeordnet.

Unter "Zuordnung" und "zugeordnet" wird verstanden, daß die gegenseitige Anordnung von Silberhalogenidemulsion und farbgebenden Verbindung von solcher Art ist, daß ein Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildmäßige Übereinstimmung zwischen gebildetem Silberbild (bei negativ

arbeitenden farbgebenden Verbindungen) bzw. nicht entwickeltem Silberhalogenid (bei positiv arbeitenden farbgebenden Verbindungen) einerseits und bildmäßiger Verteilung des freisetzen, diffundierenden Farbstoffes andererseits zuläßt. Zweckmäßigerweise wird hierbei die zugeordnete, farbgebende Verbindung in die Silberhalogenidemulsion selbst oder in eine zu der Silberhalogenidemulsionsschicht benachbarte Schicht eingelagert, wobei diese benachbarte Schicht vorzugsweise (gesehen in Richtung des bei der Belichtung einfallenden Lichtes) hinter der Silberhalogenidemulsionsschicht liegt. Die erfindungsgemäßen farbgebenden Verbindungen werden bei der Entwicklung des Silberbildes von Entwickleroxida-
10 tionenprodukten bildmäßig oxidiert und unterliegen dann unter dem Einfluß des Entwickler- bzw. Aktivatoralkalis einer Spaltungsreaktion, bei der die Farbstoffreste in diffundierender Form in der Regel als Farbstoffsulfonamide in Freiheit gesetzt werden. Zur Entwicklung sind die üblichen fotografischen
15 Entwicklerverbindungen geeignet, soweit sie in der Lage sind in oxidierter Form die erfindungsgemäßen farbgebenden Verbindungen zu oxidieren. Beispiele für geeignete Entwickler sind folgende:
20 Hydrochinon
 N-Methylaminophenol
 1-Phenyl-3-pyrazolidon
 1-Phenyl-4,4-dimethyl-3-pyrazolidon
25 1-Phenyl-4-methyl-4-hydroxymethyl-3-pyrazolidon
 Aminophenole
 N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin
 N-Äthyl-N-hydroxyäthyl-p-phenylendiamin
 N-Äthyl-N-ω-sulfobutyl-p-phenylendiamin
30 3-Methyl-N,N-diäthyl-p-phenylendiamin
 N,N,N',N'-Tetraalkyl-p-phenylendiamine wie Tetramethyl-p-phenylendiamin, 1,4-Bis-pyrrolidinobenzol, Reduktone.

- Es ist besonders darauf hinzuweisen, daß die Auswahl an Entwickler-substanzen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht auf Farbentwickler beschränkt ist, sondern daß auch übliche Schwarz-weißentwickler zur Anwendung gelangen können, was wegen der geringeren Verfärbungsneigung der letzteren als Vorteil anzusehen ist. Die Entwickler können bereits in den Schichten des farbfotografischen Materials enthalten sein, wo sie durch die alkalische Aktivatorflüssigkeit aktiviert werden, oder in der alkalischen Verarbeitungsflüssigkeit oder -paste. Da die erfindungsgemäßen farbgebenden Verbindungen selbst Entwickler-eigenschaften haben, kann in einzelnen Fällen auf die Verwendung von Hilfsentwicklerverbindungen verzichtet werden. In diesem Fall wird die farbgebende Verbindung unmittelbar durch entwickelbares Silberhalogenid oxidiert.
- Wenn die bildmäßige Verteilung des bei der Entwicklung freigesetzten diffundierenden Farbstoffes mit dem entwickelten Silberbild übereinstimmt, wie dies der Fall ist bei den farbgebenden Verbindungen des Typs wie er in den DT-OSen 2 242 762, 2 505 248 und auch der DT-OS 1 772 929 beschrieben ist, bedarf es zur Erzeugung positiver farbiger Übertragungsbilder der Verwendung von direkt-positiven Silberhalogenidemulsionen oder, falls übliche Negativemulsionen verwendet werden, der Anwendung eines geeigneten Umkehrverfahrens. Im Falle der farbgebenden Verbindungen der zuletzt genannten DT-OS werden die diffundierenden Farbstoffe zwar nicht unmittelbar als Folge einer Spaltung durch Alkali, sondern eher als Folge einer intramolekularen Verdrängungsreaktion unter Ringschluß in Freiheit gesetzt. Auch weisen die freigesetzten Farbstoffe nicht eine freie Sulfamoylgruppe auf wie die aus den erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten farbgebenden Verbindungen abgespaltenen Farbstoffe, sondern eine Sulfinsäuregruppe. Jedoch ist die Erfindung keineswegs beschränkt auf solche farbgebende Verbindungen, bei denen die Spaltung durch Alkali erfolgt.

- Ein solches Umkehrverfahren steht in dem Silbersalzdiffrusionsverfahren zur Verfügung. Die fotografische Umkehrung mit Hilfe des Silbersalzdiffrusionsverfahrens zur Erzeugung von positiven farbigen Bildern unter Verwendung konventioneller Farbkuppler ist beispielsweise in der US-PS 2 763 800 beschrieben. Durch Austausch der Farbkuppler gegen die erwähnten farbgebenden Verbindungen, kommt man zu einem lichtempfindlichen Element, das für das Farbstoffdiffrusionsübertragungsverfahren geeignet ist. Ein solches lichtempfindliches Element weist beispielsweise mindestens eine Kombination auf aus einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und einer dieser zugeordneten Bindemittelschicht, die Entwicklungskeime für die physikalische Entwicklung und eine farbgebende Verbindung enthält.
- Bei der Entwicklung wird in der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht der belichtete Anteil des Silberhalogenids chemisch entwickelt; der nicht belichtete Anteil wird mittels eines Silberhalogenidlösungsmittels in die zugeordnete Entwicklungskeime enthaltende Bindemittelschicht übertragen und dort physikalisch entwickelt. Wenn für die physikalische Entwicklung ein Entwickler verwendet wird, der in oxidierter Form als Folge einer Reaktion mit der in dieser Schicht vorhandenen farbgebenden Verbindung einen diffundierenden Farbstoff in Freiheit zu setzen vermag, dann kommt es zur Bildung einer bildmäßigen Verteilung diffundierender Farbstoffe, die auf eine Bildempfangsschicht übertragen werden können und dort ein positives farbiges Bild bilden.

- Bei der Umkehrung unter Verwendung von bildmäßig Entwicklungsinhibitoren abspaltenden Verbindungen besteht das lichtempfindliche Element aus mindestens einer Schichtkombination einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und einer zweiten unbelichtet entwickelbaren Emulsions-

schicht, die die farbgebende Verbindung enthält. Die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht wird mit beispielsweise Farmentwicklern in Gegenwart von bestimmten Verbindungen entwickelt, die bei der Reaktion mit oxidiertem Farmentwickler entwicklungshemmende Substanzen abspalten. Die in der lichtempfindlichen Schicht bildmäßig in Freiheit gesetzten entwicklungshemmenden Substanzen diffundieren in die benachbarte unbelichtet entwickelbare Emulsionsschicht und hemmen dort bildmäßig die Entwicklung. Dabei werden die ungehemmten (positiven) Anteile der unbelichtet entwickelbaren Emulsionsschicht durch den restlichen Entwickler entwickelt, dessen Oxidationsprodukte dann mit den nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindungen gemäß der Erfindung unter Freisetzung diffundierender Farbstoffe reagieren, die bildmäßig auf das Bildempfangselement übertragen werden. Geeignete Verbindungen, die bei Reaktion mit Farmentwickleroxida-
tionsprodukten entwicklungshemmende Substanzen abspalten, sind beispielsweise die bekannten DIR-Kuppler (DIR = development inhibitor releasing), bei denen es sich um Farbkuppler handelt, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Inhibitorrest enthalten. Derartige DIR-Kuppler sind beispielsweise in der US-PS 3 227 554 beschrieben.

Eine weitere Gruppe von Verbindungen, die bei Reaktion mit Farmentwickleroxida-
tionsprodukten entwicklungshemmende Substanzen abspalten, ist in der US-PS 3 632 345 beschrieben. Hierbei handelt es sich nicht um Farbkuppler. Entsprechend entstehen bei der Freisetzung der entwicklungshemmenden Substanzen auch keine Farbstoffe. Gemäß der DT-PS 1 229 389 können bei einem solchen Verfahren schließlich auch geeignete substituierte, nichtdiffundierende Hydrochinon-Verbindungen verwendet werden, die bei der Reaktion mit Entwickleroxydationsprodukten zu den entsprechenden Chinonen oxidiert werden und dabei entwicklungshemmende Mercaptane abspalten.

Als direkt positive Silberhalogenidemulsionen sind prinzipiell alle direkt positiven Silberhalogenidemulsionen geeignet, die bei einer einfachen Entwicklung ein positives Silberbild und eine diesem entsprechende bildmäßige Verteilung von Entwickleroxydationsprodukten erzeugen. In Frage kommen beispielsweise solche Silberhalogenidemulsionen, in denen durch Belichten oder durch chemische Behandlung ein entwickelbarer Schleier erzeugt worden ist, der unter Einhaltung bestimmter Bedingungen bei

10 der bildmäßigen Belichtung bildmäßig zerstört wird. An den unbelichteten Stellen bleibt der Schleier erhalten, so daß bei der anschließenden Entwicklung ein direkt positives Silberbild erhalten wird, und in Übereinstimmung damit eine bildmäßige Verteilung an diffundierendem Farbstoff, wenn der direkt

15 positiven Silberhalogenidemulsion eine erfindungsgemäße farbbgebende Verbindung zugeordnet ist.

Eine weitere Gruppe von direkt positiven Silberhalogenidemulsionen, die gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt verwendet werden, umfaßt die sogenannte unverschleierte

20 direkt positiven Silberhalogenidemulsionen, die eine Lichtempfindlichkeit überwiegend im Innern der Silberhalogenidkörner aufweisen. Bei der bildmäßigen Belichtung dieser Emulsionen bildet sich ein latentes Bild überwiegend im Innern der Silberhalogenidkörner. Die Entwicklung derartiger unverschleierter direkt positiver Silberhalogenidemulsionen wird allerdings unter schleiernden Bedingungen vorgenommen, wobei vorwiegend an den unbelichteten Stellen ein Schleier erzeugt und bei der Entwicklung ein positives Silberbild entwickelt wird. Die unverschleierten direkt

30 positiven Silberhalogenidemulsionen sind dadurch charakterisiert, daß belichtete Proben bei der Entwicklung unter Verwendung eines typischen Oberflächenentwicklers der folgenden Zusammensetzung:



p-Hydroxyphenylglycin 1 g
 Natriumcarbonat (kristallin) 100 g
 auffüllen mit Wasser auf 1000 ml

- vorzugsweise kein Silberbild, oder nur eines mit sehr geringer Dichte ergeben, während bei Verwendung eines Innenkeimentwicklers der folgenden Zusammensetzung:

Hydrochinon 15 g
 Monomethyl-p-aminophenolsulfat 15 g
 Natriumsulfit (wasserfrei) 50 g
 10 Kaliumbromid 10 g
 Natriumhydroxid 25 g
 Natriumthiosulfat (kristallisiert) 20 g
 auffüllen mit Wasser auf 1000 ml
 ein Silberbild mit ausreichender Dichte entsteht.

- 15 Die selektive Verschleierung der bildmäßig belichteten unverschleierte Direktpositiv-Emulsionen kann vor oder während der Entwicklung durch Behandlung mit einem Verschleierungsmittel vorgenommen werden. Geeignete Verschleierungsmittel sind Reduktionsmittel wie Hydrazin oder
 20 substituierte Hydrazine. Verwiesen sei beispielsweise auf US 3 227 552, wobei das Verschleierungsmittel auch diffusionsfest eingelagert sein kann.

Unverschleierte direktpositive Emulsionen sind beispielsweise solche, die im Innern der Silberhalogenidkörner

- 25 Fehlstellen aufweisen (US 2 592 250) oder Silberhalogenid-emulsionen mit geschichtetem Kornaufbau (DT-OS 2 308 239).

Wenn erfindungsgemäße farbgebende Verbindungen mit einem nichtdiffundierenden oxidierbaren Trägerrest eines solchen Typs verwendet werden, wie er in den DT-OSen 2 402 900 und 2 543 902

beschrieben ist, d.h. einen Trägerrest, der nur in nicht oxidiert Form durch Alkali abgespalten wird, während in oxidiert Form die Abspaltung erschwert oder verhindert ist, bedarf es selbstverständlich zur Herstellung positiver Übertragungsbilder keiner direktpositiver Emulsionen und keiner Umkehrverfahren, sondern es genügen übliche Negativemulsionen.

Die Emulsionen können auch chemisch sensibilisiert werden, z.B. durch Zusatz schwefelhaltiger Verbindungen bei der chemischen Reifung, beispielsweise Allylisothiocyanat, Allylthioharnstoff, Natriumthiosulfat und Ähnliche. Als chemische Sensibilisatoren können ferner auch Reduktionsmittel, z. B. die in den belgischen Patentschriften 493 464 und 568 687 beschriebenen Zinnverbindungen, ferner Polyamine, wie Diäthylentriamin, oder Aminomethansulfonsäurederivate, z. B. gemäß der belgischen Patentschrift 547 323 verwendet werden.

Geeignet als chemische Sensibilisatoren sind auch Edelmetalle bzw. Edelmetallverbindungen, wie Gold, Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium oder Rhodium. Diese Methode der chemischen Sensibilisierung ist in dem Artikel von R. Koslowsky, Z. Wiss. Phot. 46, 65-72 (1951) beschrieben.

Es ist ferner möglich, die Emulsionen mit Polyalkylenoxidderivaten zu sensibilisieren, z.B. mit Polyäthylenoxid eines Molekulargewichts zwischen 1000 und 20 000, ferner mit Kondensationsprodukten von Alkylenoxiden und aliphatischen Alkoholen, Glykolen, cyclischen Dehydratisierungsprodukten von Hexitolen, mit alky-substituierten Phenolen, aliphatischen Carbonsäuren, aliphatischen Aminen, aliphatischen Diaminen und Amidien. Die Kondensationsprodukte haben ein Molekulargewicht von mindestens 700, vorzugsweise von mehr als 1000. Zur Erzielung besonderer Effekte kann man diese Sensibilisatoren selbstverständlich kombiniert verwenden, wie in der belgischen Patentschrift 537 278 und in der britischen Patentschrift 727 982 beschrieben.

Die Emulsionen können auch spektral sensibilisiert sein, z.B. durch die üblichen Mono- oder Polymethinfarbstoffe, wie saure oder basische Cyanine, Hemicyanine, Streptocyanine, Merocyanine, Oxonole, Hemioxonole, Styrylfarbstoffe oder
5 andere, auch drei- oder mehrkernige Methinfarbstoffe, beispielsweise Rhodacyanine oder Neocyanine. Derartige Sensibilisatoren sind beispielsweise beschrieben in dem Werk von F.M.Hamer "The Cyanine Dyes and Related Compounds" (1964) Interscience Publishers John Wiley and Sons.

- 10 Die Emulsionen können die üblichen Stabilisatoren enthalten, wie z.B. homöopolare oder salzartige Verbindungen des Quecksilbers mit aromatischen oder heterocyclischen Ringen/ wie Mercaptotriazole, einfache Quecksilbersalze, Sulfoniumquecksilberdoppelsalze und andere Quecksilberverbindungen. Als
15 Stabilisatoren sind ferner geeignet Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind in dem Artikel von Birr. Z. Wiss. Phot. 47, 2-27 (1952) beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren
20 sind u.a. heterocyclische Mercaptoverbindungen, z.B. Phenylmercaptotetrazol, quaternäre Benzthiazolderivate, Benztriazol und ähnliche.

Als Bindemittel für die fotografischen Schichten wird vorzugsweise Gelatine verwendet, Diese kann jedoch ganz oder
25 teilweise durch andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt werden. An natürlichen Bindemitteln sind z.B. Algin-säure und deren Derivate, wie Salze, Ester oder Amide, Cellulosederivate, wie Carboxymethylcellulose, Alkylcellulose, wie Hydroxyäthylcellulose, Stärke oder deren Derivate, wie
30 Äther oder Ester oder Caragenate geeignet. An synthetischen Bindemitteln seien erwähnt Polyvinylalkohol, teilweise verseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon und dergleichen

Die Färbung der Schichten kann in der üblichen Weise erfolgen, beispielsweise mit Formaldehyd oder halogensubstituierten Aldehyden, die eine Carboxylgruppe enthalten, wie Mucobromsäure, Diketonen, Metaansulfonsäureester, Dialdehyden.

- 5 Zur Durchführung des Farbstoffdiffusionsübertragungsverfahrens, gemäß der vorliegenden Erfindung, wird ein lichtempfindliches Element verwendet, das eine oder mehrere Silberhalogenidemul-
- 10 sionsschichten, sowie die diesen zugeordneten nichtdiffundierenden, farbgebenden Verbindungen enthält, und ein Bild -
- empfangselement, in dem durch die bildmäßig übertragenen, diffundierenden Farbstoffe das gewünschte Farbbild erzeugt wird. Hierzu ist es erforderlich, daß zwischen dem licht-
- 15 empfindlichen Element und dem Bildempfangselement mindestens während eines endlichen Zeitraumes innerhalb der Entwicklungs-
- zeit ein fester Kontakt besteht, so daß die in dem lichtempfind-
- lichen Element als Folge der Entwicklung erzeugte bildmäßige Verteilung an diffundierenden Farbstoffen auf das Bildem-
- 20 pfangselement 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 Farbstoffdiffusionsübertragungs-
- verfahren ein Material verwendet wird, in dem das licht-
- 25 empfindliche Element und das Bildempfangselement eine integrale Einheit bilden, im folgenden auch als Monoblatt-
- material bezeichnet, die auch nach Beendigung des Entwicklungsvorganges weiter bestehen bleibt; d.h., eine Abtrennung des lichtempfindlichen Elementes vom Bildempfangselement ist auch
- 30 nach erfolgtem Farbübertrag nicht vorgesehen. Eine solche Ausführungsform ist beispielsweise beschrieben in der DT-OS
- 2 019 430.

BAD ORIGINAL

100 für die Durchführung des Silberhalogenid-Entwicklungs-
verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung geeignete Mono-
blattmaterial weist beiderseitig folgende Schichtelemente auf:

- 1) einen transparenten Schichtträger
- 2) eine Bildempfangsschicht
- 3) eine lichtundurchlässige Schicht
- 4) ein lichtempfindliches Element mit mindestens einer licht-
empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und minde-
stens einer dieser zugeordneten nichtdiffundierenden,
farbgebenden Verbindung
- 5) eine Verzögerungsschicht
- 6) eine saure Polymerschicht
- 7) einen transparenten Schichtträger

Das Monoblattmaterial kann dabei in der Weise zusammen-
gesetzt 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 aufeinander gelegt und miteinander
verbunden werden, gegebenenfalls unter Verwendung von Abstands-
streifen, so daß zwischen den beiden Teilen ein Raum für die
Aufnahme einer genau bemessenen Menge einer Arbeitsflüssig-
keit 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 Teiles angeordnet
sein.

Es können Mittel vorgesehen sein, um eine Arbeitsflüssigkeit
zwischen den lichtempfindlichen Teil und das Abdeckblatt
einzuführen, z.B. in Form eines seitlich angeordneten, auf-
spaltbaren Behälters, der bei Einwirkung mechanischer Kräfte
seinen Inhalt zwischen zwei benachbarte Schichten des
Monoblattmaterials ergießt.

Ein wesentlicher Teil des fotografischen Materials gemäß der vorliegenden Erfindung ist das lichtempfindliche Element, das im Falle eines Einfarbstoffübertragungsverfahrens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und dieser zugeordnet, eine nichtdiffundierende farbgebende Verbindung enthält. Dabei kann sich die nichtdiffundierende Verbindung in einer zu der Silberhalogenidemulsionsschicht benachbarten Schicht, oder in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst befinden, wobei im letzteren Fall die Farbe des Bildfarbstoffes bevorzugt so ausgewählt wird, daß der überwiegende Absorptionsbereich der farbgebenden Verbindung nicht übereinstimmt mit dem überwiegenden Empfindlichkeitsbereich der Silberhalogenidemulsionsschicht. Zur Herstellung mehrfarbiger Übertragsbilder in naturgetreuen Farben enthält das lichtempfindliche Element jedoch drei derartige Zuordnungen von farbgebender Verbindung und lichtempfindlicher Silberhalogenidemulsionsschicht, wobei in der Regel der Absorptionsbereich der farbgebenden Verbindung mit dem Bereich der spektralen Empfindlichkeit der zugeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht im wesentlichen übereinstimmen wird. Voraussetzung für eine möglichst hohe Empfindlichkeit ist dann jedoch, daß jeweils die farbgebende Kombination in einer separaten Bindemittelschicht (gesehen in Richtung des bei der Belichtung einfallenden Lichtes) hinter der Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet ist.

Die bei der Entwicklung einer Silberhalogenidemulsion entstehenden Entwickleroxidaionsprodukte dürfen sich selbstverständlich nur auf die zugeordnete farbgebende Verbindung auswirken. Es sind deshalb im allgemeinen in dem lichtempfindlichen Element Trennschichten vorhanden, die die Diffusion der Entwickleroxidaionsprodukte in andere nicht zugeordnete Schichten wirksam unterbinden. Diese Trennschichten können z.B. geeignete Substanzen enthalten, die mit den Entwickleroxydationsprodukten reagieren, beispielsweise nichtdiffun-

- 29 -

- dierende Hydrochinonderivate, oder falls es sich bei dem Entwickler um eine Farentwicklersubstanz handelt, nichtdiffundierende Farbkuppler. In einer bevorzugten Ausführungsform hat deshalb das lichtempfindliche Element folgenden
- 5 Aufbau (von oben nach unten):

Blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht

Schicht mit nichtdiffundierender, einen diffundierenden Gelbfarbstoff freisetzender Verbindung.

Trennschicht,

- 10 Grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht,

Schicht mit nichtdiffundierender, einen diffundierenden Purpurfarbstoff freisetzender Verbindung

Trennschicht

Rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht,

- 15 Schicht mit nichtdiffundierender, einen diffundierenden Blaugrünfarbstoff freisetzender Verbindung.

- Selbstverständlich können die Silberhalogenidemulsionsschichten auch in anderer Reihenfolge angeordnet sein, wobei jedoch die zugeordneten Schichten mit den farbgebenden
- 20 Systemen ebenfalls vertauscht werden müssen, so daß die Zuordnung erhalten bleibt.

- Die unter dem lichtempfindlichen Element angeordnete lichtundurchlässige Schicht ist durchlässig für wässrige alkalische Behandlungslösungen und damit für die diffundierenden Farbstoffe. Sie hat im wesentlichen zwei Funktionen.
- 25

Erstens dient sie dazu, das nach der Entwicklung in dem ursprünglichen lichtempfindlichen Element verbleibende Bildsilber, sowie die als Farbnegativ zurückbleibenden farbbgebenden Verbindungen abzudecken, so daß bei der Betrachtung
5 durch den transparenten Schichtträger des lichtempfindlichen Teils nur das positive Farbübertragsbild sichtbar ist. Zweitens schließt sie das lichtempfindliche Element nach der Seite der Bildempfangsschicht (nach unten) lichtdicht ab. Letzteres ist besonders dann von Bedeutung, wenn das Monoblattmaterial
10 nach der Belichtung noch in der Kamera mit der alkalischen Verarbeitungsmasse in Berührung gebracht, dann aus der Kamera herausgezogen und außerhalb der Kamera entwickelt werden soll.

Schichten mit genügender Lichtundurchlässigkeit, aber genügender Durchlässigkeit für diffundierende Farbstoffe
15 können beispielsweise mit Suspensionen anorganischer oder organischer dunkler, vorzugsweise schwarzer Pigmente, beispielsweise mit Suspensionen von Ruß in geeigneten Bindemitteln z.B. in Gelatinelösungen hergestellt werden. Im
20 allgemeinen genügen 0,5 bis 2 μ starke Schichten, die in Gelatine 10 bis 90 Gew.-% (bezogen auf das gesamte Trockengewicht) an Ruß enthalten, um in genügendem Maße während der Entwicklung einen Ausschluß des Lichtes zu gewährleisten. Die Teilchengröße der verwendeten Pigmente ist relativ un-
25 kritisch, solange sie 0,5 μ nicht wesentlich überschreitet.

Die lichtundurchlässige Schicht umfaßt vorzugsweise außer der schwarzen Pigmentschicht noch eine darunter angeordnete weiße Pigmentschicht. Diese hat die Aufgabe, die schwarze Schicht zu verdecken und für das Bild einen weißen
30 Untergrund zu schaffen. Geeignet hierfür sind alle weißen Pigmente, sofern ihre Deckkraft bei nicht allzu großen Schichtdicken genügend hoch ist. Erwähnt seien beispielsweise Bariumsulfat, Oxide von Zink, Titan, Silizium, Alu-

minium und Zirkon, ferner Bariumstearat oder Kaolin. Titan-
dioxyd wird als weißes Pigment bevorzugt. Auch hierfür gelten
hinsichtlich des Bindemittels, der Konzentration sowie der
Teilchengröße die gleichen Angaben wie für die schwarzen Pig-
5 mente. Die Dicke der weißen Pigmentschicht kann je nach der
gewünschten Weiße des Untergrundes variiert werden. Bevorzugt
werden Dicken zwischen 5-20 μ eingesetzt.

Anstelle der lichtundurchlässigen Schicht können in dem
Monoblattmaterial, gemäß der vorliegenden Erfindung, auch
10 Mittel zur Erzeugung einer solchen lichtundurchlässigen
Schicht zwischen dem lichtempfindlichen Element und der
Bildempfangsschicht angeordnet sein, z.B. in Form eines
seitlich angeordneten Behälters mit einer ein Trübungs-
mittel (Pigment) enthaltenden Arbeitsflüssigkeit, der bei
15 Einwirkung mechanischer Kräfte seinen Inhalt zwischen die
genannten Schichten ergießt, so daß sich dort eine derartige
Pigmentschicht bildet.

Die Bildempfangsschicht besteht im wesentlichen aus einem
Bindemittel, das Farbstoffbeizmittel für die Festlegung
20 der diffundierenden Farbstoffe enthält.

Als Beizmittel für saure Farbstoffe dienen vorzugsweise
langkettige quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumver-
bindungen oder ternäre Sulfoniumverbindungen, z.B. solche wie
sie beschrieben sind in den amerikanischen Patentschriften
25 3 271 147 und 3 271 148. Ferner können auch bestimmte Me-
tallsalze und deren Hydroxyde, die mit den sauren Farbstoffen
schwerlösliche Verbindungen bilden, verwandt werden. Die
Farbstoffbeizmittel sind in der Empfangsschicht in einem der
üblichen hydrophilen Bindemittel dispergiert, z.B. in Gela-
30 tine, Polyvinylpyrrolidon, ganz oder partiell hydrolysierten
Celluloseesten und dergleichen. Selbstverständlich können
auch manche Bindemittel als Beizmittel fungieren, z.B.

Mischpolymerisate oder Polymerisatgemische von Vinylalkohol und N-Vinylpyrrolidon wie beispielsweise beschrieben in der DT-AS 1 130 284, ferner solche, die Polymerisate von stickstoffhaltigen quarternären Basen darstellen, z. B. Polymerisate von N-Methyl-2-vinylpyridin, wie beispielsweise beschrieben in der amerikanischen Patentschrift 2 484 430. Weitere brauchbare beizende Bindemittel sind beispielsweise Guanylhydrazonderivate von Acylstyrol-polymerisaten wie beispielsweise beschrieben in der DT-OS 2 009 498. Im allgemeinen wird man jedoch den zuletzt genannten beizenden Bindemitteln andere Bindemittel, z.B. Gelatine zusetzen.

Als transparente Schichtträger für das erfindungsgemäße Monoblattmaterial können die üblichen in der photographischen Praxis verwendeten transparenten Trägermaterialien, z.B. Filme aus Celluloseestern, Polyäthylenterephthalat, Polycarbonat oder anderen filmbildenden Polymeren, Verwendung finden.

Durch die alkalische Verarbeitungsmasse wird in dem lichtempfindlichen Material ein relativ hoher pH-Wert eingestellt (etwa 11 bis 14), wodurch die Entwicklung und die bildmäßige Farbstoffdiffusion ausgelöst wird. Es hat sich erwiesen, daß bei diesem hohen pH-Wert die Farbstoffe und damit die erhaltenen Bilder nicht sonderlich stabil sind. Es ist daher erforderlich, daß nach vollendeter Entwicklung das Material nahezu neutral oder schwachsauer gestellt wird. Das kann in bekannter Weise dadurch erreicht werden, daß das Material zusätzlich eine saure Polymerschicht enthält, die erst allmählich im Laufe der Entwicklung für die alkalische Verarbeitungsmasse zugänglich wird. Unter einer sauren Polymerschicht wird eine Bindemittelschicht verstanden, die polymere Verbindungen mit Säuregruppen, vorzugsweise Sulfo- oder Carboxylgruppen enthält. Diese sauren Gruppen reagieren mit den Kationen der Verarbeitungsmasse unter Salzbildung und erniedrigen hierbei den pH-Wert der Masse. Selbstverständlich sind die polymeren Verbindungen und damit die sauren Gruppen

AG 1362

in der genannten Schicht diffusionsfest eingelagert.
Vielfach stellen die sauren Polymeren Derivate der Cellulose
oder Derivate von Polyvinylverbindungen dar, es können
jedoch auch andere polymere Verbindungen Verwendung
5 finden. Als brauchbare saure Polymere seien beispielsweise
erwähnt: Cellulosederivate mit freier Carboxylgruppe,
z.B. Cellulosedicarbonsäurehalbester mit freier Carboxyl-
gruppe wie Celluloseacetathydrogenphthalat, Cellulose-
acetathydrogenglutarat, Äthylcelluloseacetathydrogensuccinat,
10 Celluloseacetathydrogensuccinathydrogenphthalat, Äther und
Ester von Cellulose, die mit weiteren Dicarbonsäure-
anhydriden oder mit Sulfonsäureanhydriden, beispielsweise
mit o-Sulfobenzoessäureanhydrid modifiziert sind, Carboxy-
methylcellulose, ferner Polystyrolsulfonsäure, Polyvinyl-
15 hydrogenphthalat, Polyvinylacetathydrogenphthalat, Poly-
acrylsäure, Acetale von Polyvinylalkohol mit Aldehyden,
die durch Carboxy- oder Sulfogruppen substituiert sind, wie
o-, m- oder p-Benzaldehydsulfonsäure oder -carbonsäure, par-
tiell veresterte Äthylen-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisate,
20 partiell veresterte Methylvinyläther-Maleinsäureanhydrid-
Mischpolymerisate und dergleichen.

Die saure Polymerschicht muß genügend Säuregruppen enthalten,
um den pH-Wert der Verarbeitungsmasse von anfangs 11 bis
14 so weit zu erniedrigen, daß das Material zum Schluß nahe-
25 zu neutral oder schwach sauer eingestellt ist (pH-Wert 5 bis 8).

Die zeitliche Verzögerung der pH-Werterniedrigung wird in
bekannter Weise dadurch erreicht, daß die saure Polymer-
schicht mit einer sogenannten Verzögerungsschicht über-
zogen ist. Diese Verzögerungsschicht stellt eine alkali-
30 durchlässige Schicht dar, die vorzugsweise aus einem gegen

Alkali inerten Polymeren, beispielsweise aus Polyvinyl-
alkohol oder einem partiell acetalisierten Polyvinylalko-
hol besteht. Durch geeignete Wahl der Dicke und der Zusammen-
setzung dieser Verzögerungsschicht kann die zeitliche
5 Verzögerung der pH-Werterniedrigung in der gewünschten
Weise eingestellt werden. Eine Bremsschicht mit Polymeren
eines neuartigen Durchlässigkeitsverhalten ist beispiels-
weise in der DT-OS 2 455 762 beschrieben.

Neutralisationssysteme, worunter Kombination aus einer
10 sauren Polymerschicht und einer Verzögerungsschicht ver-
standen werden, sind beispielsweise beschrieben in der
DT-PS 1 285 310. Derartige Schichtkombinationen können
in dem erfindungsgemäßen Material vorhanden sein, bei-
spielsweise in dem lichtempfindlichen Teil zwischen dem
15 transparenten Schichtträger und der Bildempfangsschicht.
Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Neutrali-
sationssystem aus einer sauren Polymerschicht und einer
Verzögerungsschicht auf dem Deckblatt anzuordnen. Selbst-
verständlich müssen diese beiden Schichten in einer
20 derartigen Reihenfolge angeordnet sein, daß das Alkali
der Verarbeitungsmasse zunächst die Verzögerungsschicht
durchdringen muß, um in die saure Polymerschicht zu
gelangen.

Das erfindungsgemäße Farbstoffdiffusionsübertragungs-
25 verfahren läßt sich vorteilhaft in bzw. mittels einer
geeigneten Selbstentwicklerkamera durchführen. Diese kann
z.B. mit Vorrichtungen versehen sein, die es ermöglichen,
nach der Belichtung des lichtempfindlichen Elementes
zwischen diesem und dem Deckblatt eine Arbeitslösung zu
30 verteilen und das lichtempfindliche Material nach oben
lichtundurchlässig abzudecken. Vorzugsweise ist eine
solche Kamera mit zwei gegeneinander gelagerten Quetsch-

walzen versehen, zwischen denen das Monoblattmaterial herausgezogen wird, wobei die seitlich angeordneten Schichten aufgespalten werden und ihren Inhalt zwischen die Schichten des Monoblattmaterials entlassen.

- 5 Da das lichtempfindliche Element nach dem Passieren der Quetschwalzen beiderseits durch lichtundurchlässige Schichten gegen unerwünschte Belichtung geschützt ist, kann das belichtete Material unmittelbar nach Ingangsetzung der Entwicklung aus der Kamera herausgezogen werden.
- 10 Zur Verarbeitung des bildmäßig belichteten Monoblattmaterials wird das lichtempfindliche Element in Kontakt gebracht mit der wässrig alkalischen Arbeitslösung. Hierbei werden in Gegenwart der Entwicklerverbindung die bildmäßig belichteten Silberhalogenidemulsionsschichten entwickelt, wobei in Über-
- 15 einstimmung mit dem dabei gebildeten positiven Silberbild eine bildmäßige Verteilung von Oxydationsprodukten der Entwicklerverbindung erzeugt wird, die die zugeordnete farbgabende Verbindung oxydiert, worauf diese unter Reaktion mit dem Alkali des Aktivators den diffundierenden Farbstoff
- 20 abspaltet. Die wässrig alkalische Arbeitslösung kann viskositätserhöhende Zusätze enthalten, z.B. Hydroxyäthylcellulose. Weiterhin können in der Arbeitslösung in bekannter Weise Entwicklungsbeschleuniger, Stabilisatoren, Silbersalzlösungsmittel, Schleiermittel, Antioxydantien und weitere Zusätze
- 25 enthalten sein.

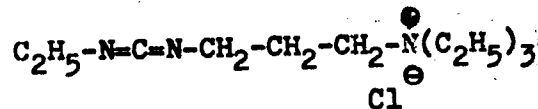
Beispiel 1

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

- 1) Eine Beizschicht aus 6 g eines Polyurethans aus 4,4-Diphenylmethandiisocyanat, N-Äthyl-diäthanolamin und Epichlorhydrin und 6,0 g Gelatine.
- 2) Eine Reflektionsschicht aus 24 g TiO₂ und 2,4 g Gelatine.
- 3) Eine Rußschicht aus 1,9 g Ruß und 2 g Gelatine.
- 4) Eine Farbstoffschicht aus 0,5 g der Verbindung I (blaugrün) und 0,9 g Gelatine.
- 5) Eine rot sensibilisierte Emulsionsschicht mit einer unverschleierte direkt-positiv arbeitenden Silberchloridbromidemulsion, Silberauftrag 2,6 g, Gelatine 1,3 g und 0,04 g N-[α -(2,4-ditert.-amylphenoxy)-acetyl]-N'-phenylhydrazin als Schleiermittel.
- 6) Eine Sperrschicht aus 0,5 g Octadecylhydrochinonsulfosäure und 1,3 g Gelatine.
- 7) Eine Farbstoffschicht aus 0,5 g der Verbindung II (purpur) und 0,9 g Gelatine.
- 8) Eine grün sensibilisierte Emulsionsschicht mit einer unverschleierten direkt positiv arbeitenden Silberchloridbromidemulsion, Silberauftrag 2,5 g, Gelatine 1,28 g und 0,04 g N-[α -(2,4-ditert.-amylphenoxy)-acetyl]-N'-phenylhydrazin als Schleiermittel.
- 9) Eine Sperrschicht identisch mit Schicht 6).
- 10) Eine Farbstoffschicht aus 0,65 g der Verbindung III (gelb) und 1,0 g Gelatine.
- 11) Eine blau sensibilisierte Emulsionsschicht mit einer unverschleierten direkt-positiv arbeitenden Silberchloridbromidemulsion, Silberauftrag 2,7 g, Gelatine 1,4 g und 0,04 g N-[α -(2,4-ditert.-amylphenoxy)-acetyl]-N'-phenylhydrazin als Schleiermittel.

- 37 -

- 12) Eine Schutzschicht aus 0,8 g Gelatine und 0,8 g einer Verbindung der folgenden Formel (Härtungsmittel):



- 13) Ein transparentes Deckblatt aus Polyäthylenterephthalat
5 mit einer Neutralisationsschicht und einer Verzögerungsschicht.

Nach Belichtung durch einen Stufenkeil wurde das lichtempfindliche Element mit dem transparenten Deckblatt auf der Schichtseite abgedeckt. Zur Entwicklung des bildmäßig belichteten
10 lichtempfindlichen Elements wurde ein aufspaltbarer Behälter mit einer alkalischen Arbeitsflüssigkeit folgender Zusammensetzung verwendet:

- 50 g KOH
10 ml Benzylalkohol
15 3 g Benzotriazol
g Natriumsulfit
6,0 g 1-Phenyl-4-methyl-4-hydroxymethyl-3-pyrazolidon
0,1 g Hydrochinon
34 g Hydroxyäthylcellulose
20 aufgefüllt auf 1000 ml Wasser.

Der Bildset wurde durch ein Quetschwalzenpaar geführt, wobei sich die Entwicklerpaste zwischen lichtempfindlichem Element und Abdeckblatt verteilte. Die Pastenstärke betrug 110 µ.
Um diese einzustellen, wurden seitlich entlang dem Bild-
25 rand zwischen lichtempfindlichem Element und Abdeckblatt Abstandsstreifen entsprechender Dicke angebracht.

Weitere lichtempfindliche Elemente wurden in der gleichen Weise hergestellt mit der einzigen Ausnahme, daß der Farbstoff III der Schicht durch eine der erfindungsgemäßen

A-G 1362

BAD ORIGINAL

Verbindungen Nr. 3 bis Nr. 7 ersetzt wurde. Nach gleicher Verarbeitung resultierten ebenfalls direkt-positive mehrfarbige Abbildungen der Vorlage (Filmsets B-F).

Nach einer Entwicklungszeit von 1 Stunde wurden mittels eines 5 Reflektionsdensitometers unter Verwendung eines Blaufilters die in der folgenden Tabelle aufgeführten Dmax- und Dmin-Werte der Bildempfangsschichten ermittelt.

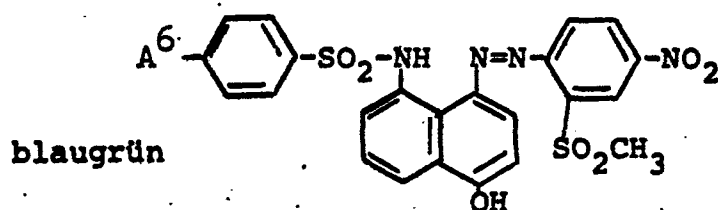
Tabelle

Filmset	Verb.	Dmax	Dmin
A	III	1,65	0,32
B	3	1,70	0,29
C	4	1,52	0,32
D	5	1,92	0,31
E	6	1,71	0,29
F	7	1,98	0,30

10 Aus den erhaltenen Ergebnissen ist ersichtlich, daß mit den farbgebenden Verbindungen der vorliegenden Erfindung höhere Übertragsfarbdichten zu erreichen sind.

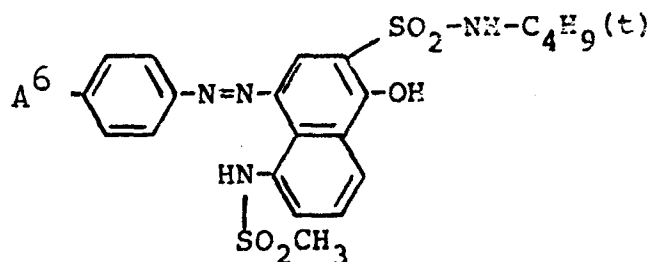
Formelanhang zu Beispiel 1

15 I



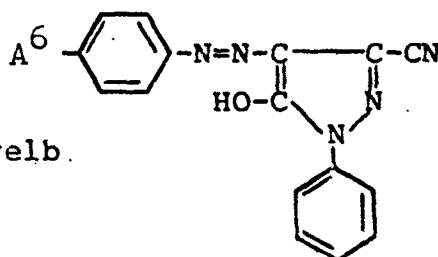
II

purpur



III

gelb.

Beispiel 2

Die Prüfung der Lichtechtheit und die Messung der Absorption wurde an den Übertragsfarbstoffen selbst vorgenommen, die aus der farbgebenden Verbindungen in diffundierender Form freigesetzt werden.

Der zu untersuchende Farbstoff wurde durch kontinuierliches Eintauchen eines transparenten Schichtträgers mit einer Beizschicht, die der Schicht 1 aus Beispiel 1 entspricht, in eine wässrige Farbstofflösung aufgebeizt. Anschließend wurde 2 Minuten gewässert und getrocknet.

Die Absorptionsmessung wurde mit einem Spektralphotometer durchgeführt.

Zur Prüfung der Lichtechtheit wurde je ein Streifen der erhaltenen Materialien mit den zu vergleichenden Farbstoffen auf einer TiO_2 -Unterlage befestigt und 24 Stunden lang im Xenotestgerät der Fa. Hanau einer

Bestrahlung von $1 \cdot 10^5$ lx ausgesetzt (ca. 20°C ; ca. 60 % rel. Luftfeuchtigkeit). Die nach der Bestrahlung verbleibende Restdichte wurde nach folgender Gleichung berechnet.

$$5 \quad \text{Restdichte} = \frac{\text{Farbdichte nach Belichtung}}{\text{Farbdichte vor Belichtung}} \cdot 100 \quad [\%]$$

Die Messung erfolgte im Dichtebereich (vor Belichtung) von 1,0 bis 1,5.

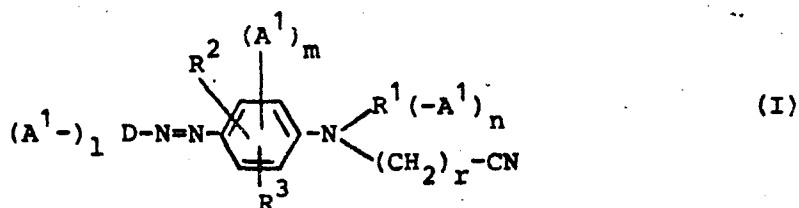
Die erhaltenen Restdichten sind der folgenden Tabelle 10 zu entnehmen.

Tabelle

Farbstoff aus Verb.	Restdichte [%]
1	63
2	69
3	74
4	78
5	70
6	67
7	77
8	71
9	75
10	75
III (Vergleich)	34

Patentansprüche

1. Fotografisches Farbdiffusionsübertragungsverfahren zur Herstellung farbiger Bilder, bei dem ein fotografisches Material mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und einer dieser zugeordneten nichtdiffundierenden farbbegebenden Verbindung bildmässig be-
 5 lichtet und mit einem Silberhalogenidentwicklungsmittel entwickelt wird, wobei durch das Entwickleralkali bildmässig ein diffundierender Farbstoff aus der nichtdiffundierenden
 10 farbbegebenden Verbindung abgespalten und auf eine Bildempfangsschicht übertragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtdiffundierende farbbegebende Verbindung eine Verbindung der folgenden Formel I verwendet wird:



- 15 worin bedeuten:

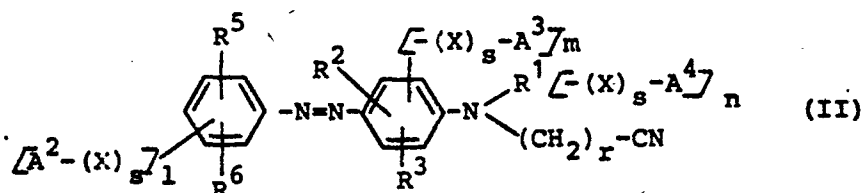
- A^1 einen, einen diffusionsfestmachenden Rest enthaltenden oxidierbaren organischen Trägerrest, aus dem unter den Bedingungen der photographischen Entwicklung entweder in oxidierte Form oder in nichtoxidierte Form durch
 20 Entwickleralkali mindestens ein Teil zusammen mit dem diffusionsfestmachenden Rest abgespalten wird unter gleichzeitiger bildmässiger Freisetzung eines diffundierenden Azofarbstoffes;
- D einen heterocyclischen oder carbocyclischen aromatischen Rest.
- 25 R^1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, Aralkyl oder Aryl,
- R^2 und R^3 (gleich oder verschieden), je einen der unter R^1 genannten Reste, Sulfo, $-\text{COOR}^4$, Halogen, Trihalogenmethyl, Acylamino, Acyloxy, Carbamoyl, Sulfamoyl, $-\text{OR}^4$ -,
 30 $-\text{SR}^4$, $-\text{SOR}^4$, $-\text{SO}_2-\text{R}^4$ (wobei R^4 eine der für R^1 angegebenen

- 42 -

Bedeutung hat), $-\text{NO}_2$ oder $-\text{CN}$ 1, m und n jeweils 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß $1 + m + n = 1$

r eine ganze Zahl von 1 bis 4.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtdiffundierende farbbgebende Verbindung eine Verbindung der folgenden Formel II verwendet wird:



worin bedeuten

- 10 A^2 einen gegebenenfalls über ein Bindeglied X angeknüpften einen diffusionsfestmachenden Rest enthaltenden oxidierbaren organischen Trägerrest in o-, m- oder p-Stellung zur Azogruppe, aus dem unter
- 15 den Bedingungen der fotografischen Entwicklung entweder in oxidierter Form oder in nicht oxidierter Form durch Entwickleralkali mindestens ein Teil zusammen mit dem diffusionsfestmachenden Rest abgespalten wird unter gleichzeitiger bildmäßiger Freistellung eines diffundierenden Azofarbstoffes;
- 20 A^3 einen gegebenenfalls über ein Bindeglied X angeknüpften einen diffusionsfestmachenden Rest enthaltenden oxidierbaren organischen Trägerrest, der entweder direkt oder über einen der Substituenten R^2 und R^3 in o- oder m-Stellung an den die Cyanalkylaminogruppe tragenden Phenylring angeknüpft ist und aus dem unter den Bedingungen der foto-
- 25 grafischen Entwicklung entweder in oxidierter Form

- oder nicht oxidierten Form durch Entwickleralkali mindestens ein Teil zusammen mit dem diffusionsfest machenden Rest abgespalten wird unter gleichzeitiger bildmäßiger Freisetzung eines diffundierenden Azofarbstoffes,
- 5 A⁴ einen gegebenenfalls über ein Bindeglied X angeknüpften, einen diffusionsfestmachenden Rest enthaltenden oxidierbaren organischen Trägerrest, der mit dem Substituenten R¹ verknüpft ist und
- 10 aus dem unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung entweder in oxidierten Form oder in nicht oxidierten Form durch Entwickleralkali mindestens ein Teil zusammen mit dem diffusionsfestmachenden Rest abgespalten wird, unter gleichzeitiger bildmäßiger Freisetzung eines diffundierenden Azofarbstoffs;
- 15 R¹ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, Aralkyl oder Aryl
- R², R³, R⁵ und R⁶ (gleich oder verschieden), je einen der
- 20 unter R¹ genannten Reste, Sulfo, -COOR⁴, Halogen, Trihalogenmethyl, Acylamino, Acyloxy, Carbamoyl, Sulfamoyl, -OR⁴, -SR⁴, -SOR⁴, -SO₂-R⁴ (wobei R⁴ eine der für R¹ angegebenen Bedeutungen hat), -NO₂ oder -CN
- 25 X ein bivalentes Bindeglied der Formel
- $$-R-(L)_p-(R)_q-$$

worin R einen Alkylenrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylenrest bedeutet und wobei die beiden Reste R gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben können;

L -O-, -CO-, -CONR⁷, -SO₂NR⁷, -O-CO-NR⁷, -S-, -SO₂-, -SO- bedeutet (R⁷ = Wasserstoff oder Alkyl

p = 0 oder 1

q = 0 oder 1, wobei q = 1, falls p = 1

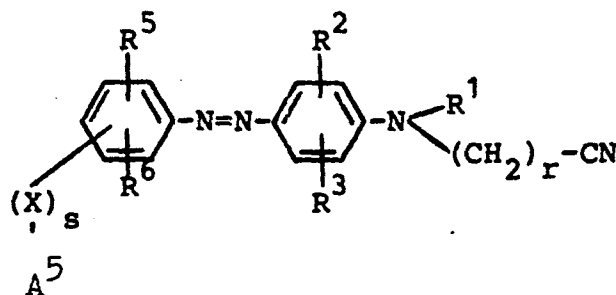
l, m und n jeweils 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß

$$l + m + n = 1$$

r 2 oder 3

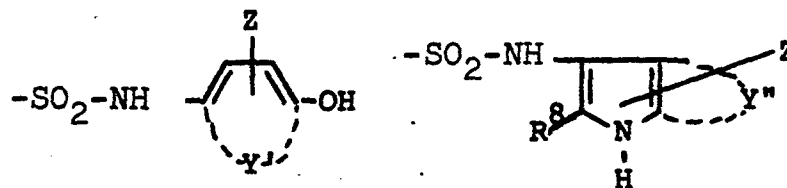
s 0 oder 1.

5 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtdiffundierende farbgebende Verbindung eine Verbindung der folgenden Formel III verwendet wird:



worin bedeuten

- 10 R^1 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen
 R^2 , R^3 , R^5 und R^6 (gleich oder verschieden) Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, Acylamino, Nitro
 A^5 den mit mindestens einem diffusionsfestmachendem Rest substituierten Rest einer der folgenden
 15 Formeln bedeutet



worin

- Z für einen diffusionsfestmachenden Rest steht
 Y' für einen zur Vervollständigung eines Benzol- oder
 20 Naphthalinringes erforderlichen Rest steht

- Y" für einen zur Vervollständigung eines ankonden-
 sierten gegebenenfalls substituierten carboxyclischen
 oder heterocyclischen Ringes steht, und
- R⁸ Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Aryl, eine heterocyclische
 5 Gruppe, Carboxyl, Carbamoyl oder Alkoxycarbonyl be-
 deutet,
- X ein bivalentes Bindeglied der Formel $-R-(L)_p-(R)_q-$,
- worin
- R einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen
 10 gegebenenfalls substituierten Phenylrest bedeutet
 und wobei die beiden Reste R gleiche oder ver-
 schiedene Bedeutungen haben können;
- L $-O-$, $-CO-$, $-CONR^7$, $-SO_2NR^7$, $-O-CO-NR^7$, $-S-$,
 $-SO_2-$, $-SO-$ bedeutet (R^7 = Wasserstoff oder Alkyl)
- 15 p = 0 oder 1
- q = 0 oder 1, wobei q = 1, falls p = 1
- r = 2 oder 3
- s = 0 oder 1.



0000511

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>FR - A - 2 254 046</u> (KODAK) * Seite 11-12; Verbindungen 16,17 *	1	C 03 C 5/54 C 09 B 29/08 C 07 D 209/00 C 07 C 107/04
A	<u>US - A - 3 357 969</u> (GREEN et al.) * Zeile 4; Patentansprüche *	1	
A	<u>DE - A - 2 339 713</u> (HOECHST) * Beispiel 4; Patentansprüche *	1	
A	<u>FR - A - 2 263 232</u> (CIBA-GEIGY) * Beispielen 4,6; Patentansprüche *	1	G 03 C 5/54 C 09 B 29/08
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführte Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmende Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
	10-10-1978	AVAND	