

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **81106722.2**

⑤① Int. Cl.³: **G 03 C 7/30, G 03 C 7/00**

②② Anmeldetag: **28.08.81**

③① Priorität: **09.09.80 DE 3033861**

⑦① Anmelder: **Agfa-Gevaert Aktiengesellschaft,
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **17.03.82**
Patentblatt 82/11

⑦② Erfinder: **Bergthaller, Peter, Dr., Wolfskaul 1,
D-5000 Köln 80 (DE)**
Erfinder: **Kunitz, Friedrich-Wilhelm, Dr.,
Walter-Flex-Strasse 20, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**
Erfinder: **Schranz, Karl-Wilhelm, Dr., Schillerstrasse 1,
D-5068 Odenthal (DE)**
Erfinder: **Wolff, Erich, Dr., Balkhauser Weg 6,
D-5650 Solingen (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT LI**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder.**

⑤⑦ Farbige Bilder mit metall-komplexierten Azomethin-farbstoffen werden hergestellt durch chromogene Entwicklung farbkupplerhaltiger fotografischer Aufzeichnungsmaterialien, indem Farentwicklerverbindungen verwendet werden, die benachbart zu einer primären Aminogruppe eine zur Chelatbildung befähigte Gruppe enthalten, und die erzeugten Azomethin-farbstoffe in die entsprechenden Azomethin-Metall-Komplexe überführt werden. Die Komplexbildung bewirkt eine Verschiebung des Farbtones und eine Verbesserung der Lichtstabilität.

EP 0 047 449 A2

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Hs-by-c

Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder, bei dem durch chromogene Entwicklung erzeugte Azomethinfarbstoffe durch Komplexierung mit Metallsalzen stabilisiert werden. Hier-
5 zu werden Farentwicklerverbindungen verwendet, die benachbart zu einer primären Aminogruppe eine zur Chelatbildung befähigte Gruppe enthalten, und die bei der chromogenen Entwicklung erzeugten Azomethinfarbstoffe werden in entsprechende Azomethinfarbstoff-
10 Metall-Komplexe überführt.

Zur Herstellung von Farbbildern bedient man sich üblicherweise der chromogenen Entwicklung, bei der bildmäßig belichtete Silberhalogenidemulsionsschichten in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter
15 farbbildender Entwicklersubstanzen - sogenannter Farentwickler - entwickelt werden. Hierbei reagiert das in Übereinstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxidationsprodukt der Entwicklersubstanzen mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes.

Als Farentwickler werden gewöhnlich aromatische, mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen, insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp verwendet, die mit den Farbkupplern
5 Azomethinfarbstoffe ergeben.

Die in farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien verwendeten Farbkuppler werden in der Regel nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt:

- 10 Bei der Entwicklung müssen die Kuppler so schnell wie möglich mit dem Oxidationsprodukt der Farentwicklerverbindung unter Bildung eines Farbstoffs reagieren. In anderen Worten, die Kuppler müssen eine möglichst hohe Farbkupplungsgeschwindigkeit aufweisen. Weiterhin müssen die bei einer solchen Kupplungsreaktion
15 gebildeten Farbstoffe eine gute Farbtönung sowie eine gute Licht-, Hitze- und Feuchtigkeitsstabilität aufweisen. Weiterhin dürfen die Kuppler die fotografischen Eigenschaften des lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nicht durch Wechselwirkung mit dem darin
20 enthaltenen Silberhalogenid und sonstigen fotografischen Zusätzen, z.B. Sensibilisierungsfarbstoffen, beeinträchtigen. Ferner müssen die Kuppler eine gute Lagerungsstabilität aufweisen und sich preisgünstig herstellen lassen.
- 25 Die gebildeten Azomethinfarbstoffe weisen gegenüber Farbstoffen anderer Farbstoffklassen erfahrungsgemäß eine geringere Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen

wie Licht, Wärme, Feuchtigkeit und Sauerstoff auf, so daß es in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt hat andere Farbstoffklassen zu verwenden.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die durch
5 oxidative Kupplung gut zugängliche Klasse der Azomethinfarbstoffe nachträglich durch Komplexbildung zu stabilisieren. Auch hierzu sind in der Literatur schon entsprechende Versuche beschrieben, z.B. wurden in Gelb- und Purpurkuppler Imidazo[4,5-h]chinolin-Reste
10 eingeführt, um sie im Hinblick auf Diffusionsfestigkeit und Lichtehtheit zu stabilisieren. [Z.Chem. 15, (1975) Heft 3, S. 113; J. Signalaufzeichnungsmaterialien 4, (1976) S. 125-130; J. prakt. Chemie 317, 853 (1975) 7. Die Beeinflussung der Absorption durch die Komplexbildung
15 sowie der Stabilität der komplexierten Azomethinfarbstoffe war nur gering, vermutlich weil die Koordinationsstelle der Komplexbildung relativ weit vom eigentlichen Chromophor entfernt ist; zudem sind die Arbeiten zur Synthese derartiger Verbindungen präparativ sehr auf-
20 wendig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde die Stabilität von durch chromogene Entwicklung erhaltenen Bildfarbstoffen zu verbessern.

BAD ORIGINAL

Es wurde gefunden, daß die Stabilität insbesondere die Lichtechtheit von Azomethinfarbstoffen durch Komplexierung mit Metallen verbessert werden kann, wenn in dem Azomethinfarbstoff insbesondere in der

5 Nachbarschaft der durch chromogene Entwicklung gebildeten Azomethingruppe durch geeignete Substituenten eine zusätzliche Koordinationsstelle und damit die Voraussetzung für eine erhöhte Komplexbildungstendenz geschaffen wird. Dies läßt sich

10 dadurch erreichen, daß Farbentwickler verwendet werden, die benachbart zur primären Aminogruppe eine zur Chelatbildung befähigte Gruppe enthalten. Bei der Behandlung mit Metallsalzen gehen die mit solchen Farbentwicklern erhaltenen Azomethinfarbstoffe in die entsprechenden Azomethinfarbstoff-

15 Metall-Komplexe über.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder durch chromogene Entwicklung eines bildmäßig belichteten

20 Aufzeichnungsmaterials mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, umfassend die Schritte

- a) Oxidation einer in gleichförmiger Verteilung vorliegenden, mindestens eine primäre Aminogruppe aufweisenden Farbentwicklerverbindung
- 15 durch bildmäßig belichtetes Silberhalogenid und

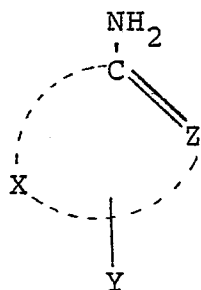
b) Kupplung der oxidierten Farbentwicklerverbindung mit einem in gleichförmiger Verteilung vorliegenden Farbkuppler unter Erzeugung eines aus einem Azomethinfarbstoff bestehenden Farbbildes,

5 dadurch gekennzeichnet, daß durch Verwendung einer Farbentwicklerverbindung die benachbart zur primären Aminogruppe eine zur Chelatbildung befähigte Gruppe enthält, die Voraussetzung für eine Metallkomplexierung des chromogen entwickelten Azomethinfarbstoffes geschaffen
10 wird und daß der chromogen entwickelte Azomethinfarbstoff in Gegenwart von Metallsalzen in einen Azomethinfarbstoff-Metall-Komplex umgewandelt wird.

Ein wichtiges Kennzeichen der Erfindung ist somit die Verwendung spezieller Farbentwicklerverbindungen.

15 Diese weisen erfindungsgemäß benachbart zu einer primären Aminogruppe eine zur Chelatbildung befähigte Gruppierung auf, z.B. in Form eines Stickstoffatomes oder eines Kohlenstoffatomes, an das ein zur Chelatbildung befähigter Substituent gebunden ist. Diese
20 zur Chelatbildung befähigte Gruppierung gelangt bei der chromogenen Entwicklung in die Nachbarschaft der aus der primären Aminogruppe gebildeten Azomethingruppe, wodurch sich offenbar eine günstige Voraussetzung für eine nachfolgende Komplexbildung mit Metallionen
25 ergibt. Für die Teilnahme der chromophoren Azomethingruppe an der Komplexbildung spricht die beobachtete intensive Farbverschiebung.

Erfindungsgemäße Farbentwicklerverbindungen lassen sich somit durch die folgende Formel I beschreiben:



I

worin bedeuten

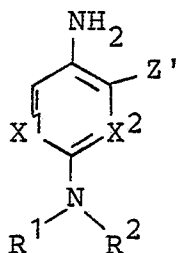
- 5 X einen Rest, der zusammen mit C und Z einen 5- oder 6-gliedrigen, carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Ring bildet;
- Y einen Substituenten, der zusammen mit NH_2 dem durch C, X und Z gebildeten Ring die Eigenschaften einer Farentwicklerverbindung verleiht,
- 10 Z ein Kohlenstoffatom, an das eine zur Chelatbildung befähigte Gruppe gebunden ist, oder ein Stickstoffatom.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Farentwicklerverbindungen ist demnach die primäre Aminogruppe wie bei den bisher bekannten Farentwicklerverbindungen an ein Kohlenstoffatom eines 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Ringes gebunden. Der in Formel I durch X vervollständigte carbocyclische oder heterocyclische Ring ist im übrigen

so beschaffen und durch Y und gegebenenfalls weitere Substituenten in geeigneter Weise substituiert, so daß sich eine Farbentwicklerverbindung ergibt. Die bekanntesten Beispiele derartiger Farbentwicklerverbindungen sind solche von p-Phenylendiamintyp, die sich aus Formel I ergeben, wenn der durch X vervollständigte Ring ein Benzolring ist und der Substituent Y eine in p-Stellung zur primären Aminogruppe befindliche disubstituierte Aminogruppe. Darüber hinaus muß natürlich erfindungsgemäß noch eine zur primären Aminogruppe benachbarte, zur Chelatbildung befähigte Gruppe vorhanden sein. Auch solche Farbentwicklerverbindungen sind aus der Literatur bekannt (z.B. J. Amer. Chem. Soc. 73, 3100 ff (1971), Verbindungen 20 und 277, wurden bisher jedoch nur bezüglich des Substituenteneinflusses auf das Halbstufenpotential untersucht. Über das Komplexbildungsverhalten derartiger Entwickler war bisher nichts bekannt. Verbindungen der Formel I, bei denen X einen heterocyclischen Ring vervollständigt, z.B. einen Pyrazolon- oder Isoxazolon-Ring sind unter anderem beschrieben in DE-PS 1 002 627. Diese Farbentwicklerverbindungen enthalten bereits benachbart zu der primären Aminogruppe eine zur Chelatbildung befähigte Gruppe in Form einer (enolischen) Hydroxylgruppe und sind daher unmittelbar für das Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendbar. Weitere Beispiele für Farbentwicklerverbindungen der vorliegenden Erfindung mit einem durch X vervollständigten heterocyclischen Ring sind etwa Farbentwicklerver-

bindungen, die sich vom 1,3-Diazin ableiten.

Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Farbentwickler-
verbindungen entsprechen der folgenden Formel II :

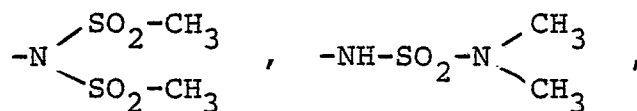


II

5 worin bedeuten

X^1, X^2 ein Stickstoffatom oder eine Methingruppe

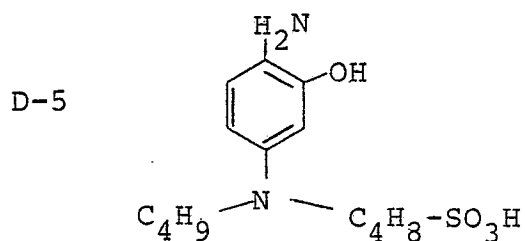
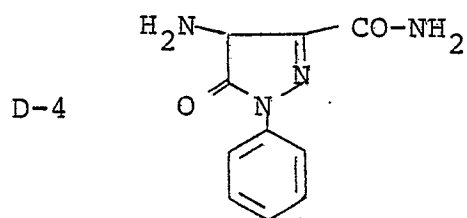
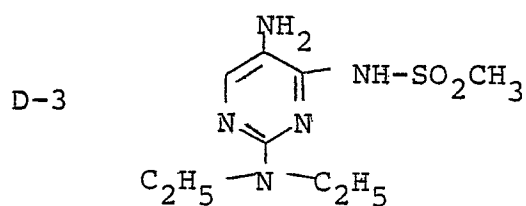
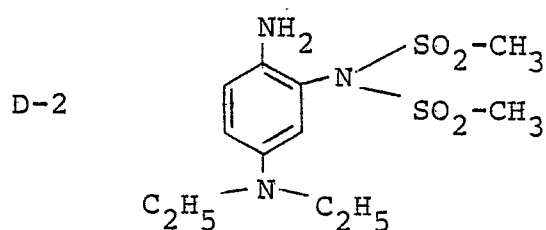
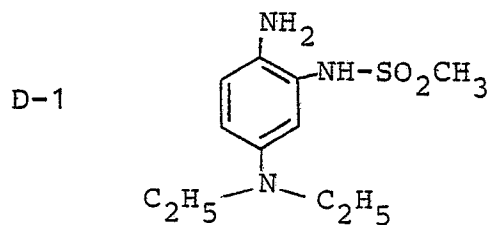
Z' eine zur Chelatbildung befähigte Gruppe
z.B. $-OH$, $-NH-SO_2-CH_3$,



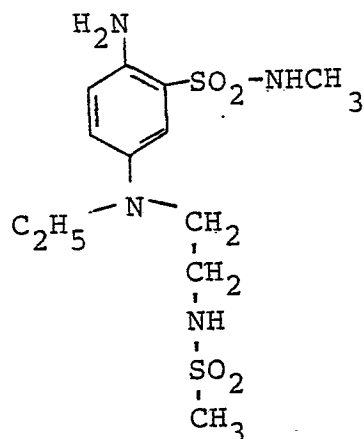
10 $-SO_2-NH-R$ (R = Alkyl oder Aryl),

R^1, R^2 Alkyl, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen,
z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Iso-
propyl, n-Butyl oder substituierte Alkyl-
reste wie Hydroxyethyl, ω -Hydroxybutyl,
15 ω -Sulfobutyl oder N-Methansulfonylaminoethyl,
oder R^1 und R^2 zusammen den zur Vervoll-
ständigung einer cyclischen Aminogruppe (z.B.
Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino) erforder-
lichen Rest.

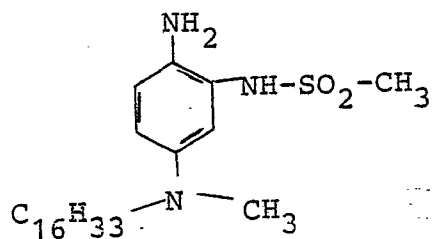
Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Farbewickler sind im folgenden angegeben:



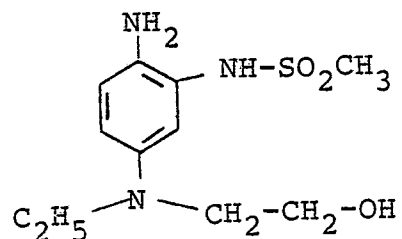
D-6



D-7



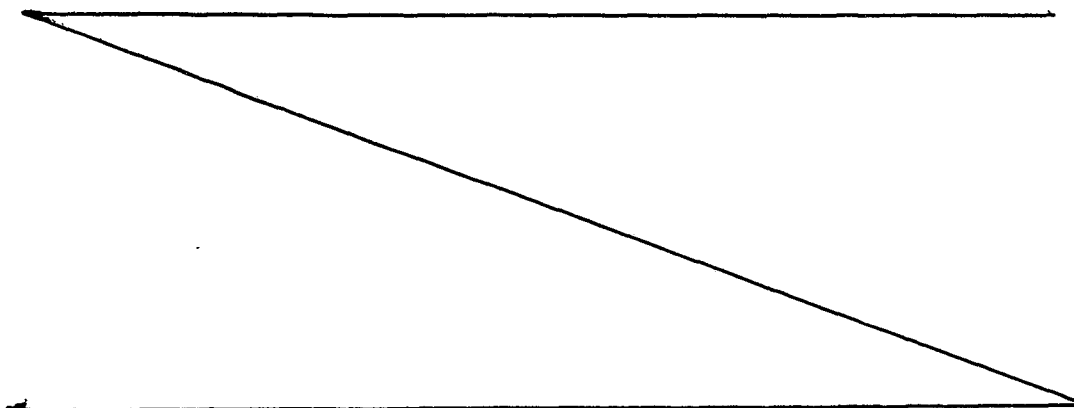
D-8



Die erfindungsgemäß verwendeten Farbentwicklervverbindungen verfügen wie bereits festgestellt über eine primäre Aminogruppe. Dies schließt jedoch nicht aus, daß die primäre Aminogruppe zunächst nur latent vor-

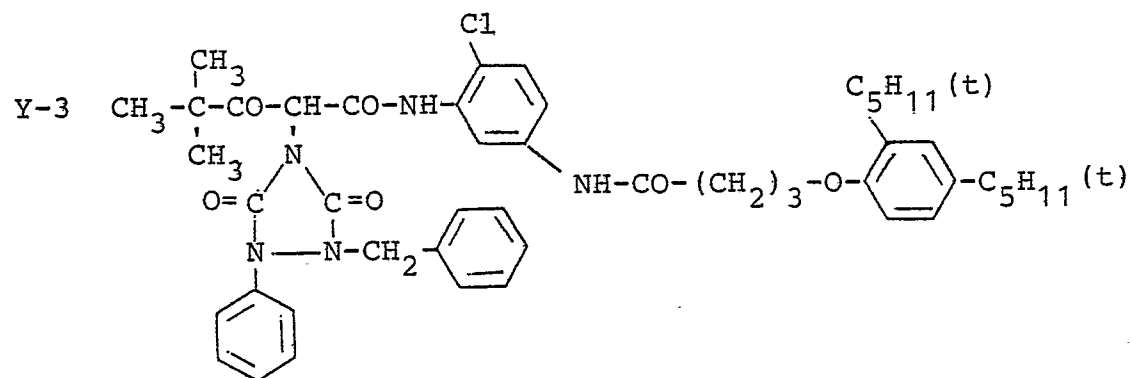
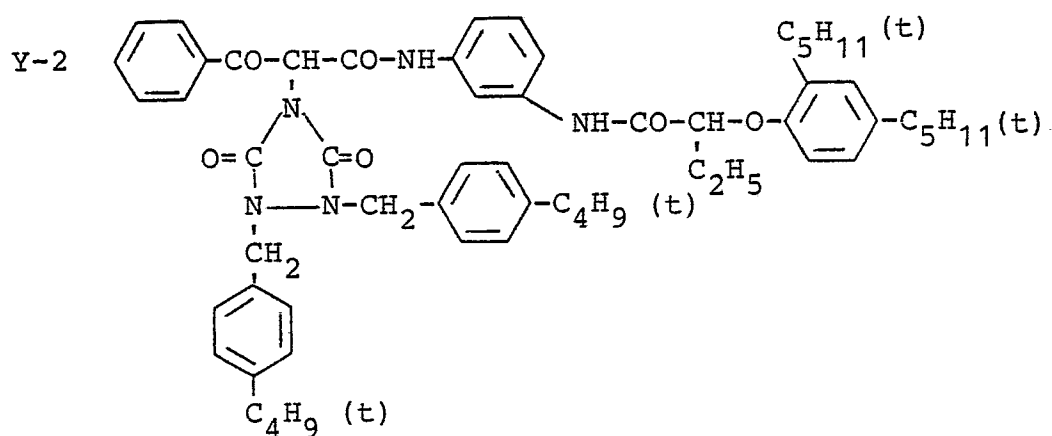
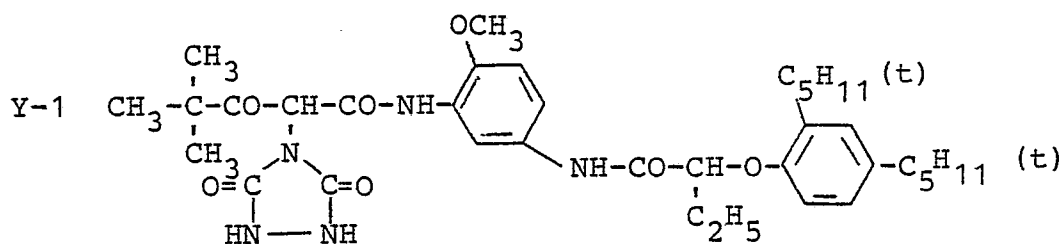
handen ist. Hiermit ist gemeint, daß die primäre Aminogruppe in einer verkappten Form vorliegen kann, aus der sie bei der eigentlichen chromogenen Entwicklung, eventuell unter dem Einfluß von Alkali freigesetzt und
5 für die oxidative Kupplung mit dem Farbkuppler verfügbar wird. Farbentwicklervorläuferverbindungen mit latent vorhandener primärer Aminogruppe sind bekannt z.B. aus GB 783 887, US 3 342 599 oder DE-AS 1 007 171. Solche Verbindungen eignen sich besonders für die Einlagerung
10 in farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien. Zur Verbesserung der Diffusionsfestigkeit können die Farbentwicklerverbindungen mit diffusionsfestmachenden Resten ausgestattet sein, die sich entweder in dem eigentlichen Farbentwicklerrest (z.B. in Form eines längeren Alkyl-
15 restes mit bis zu 18 C-Atomen für R^1 in Formel II) oder in dem die primäre Aminogruppe verkappenden Rest befinden können.

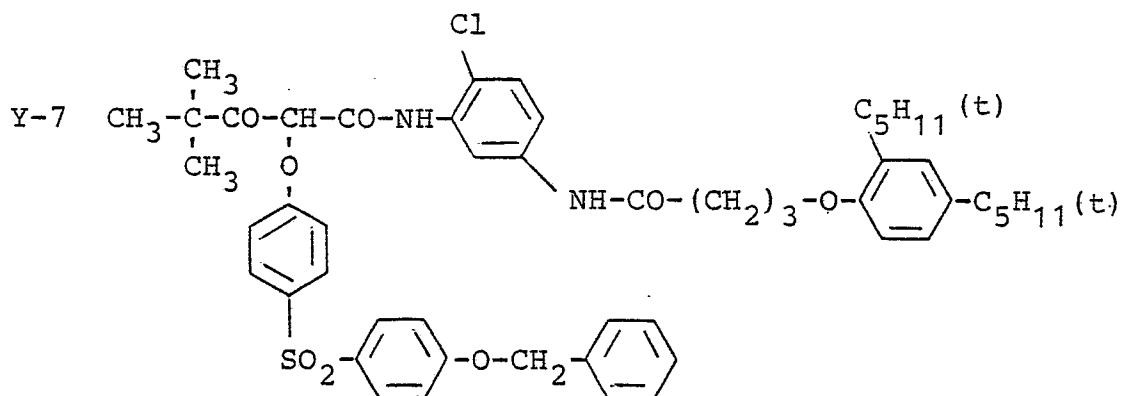
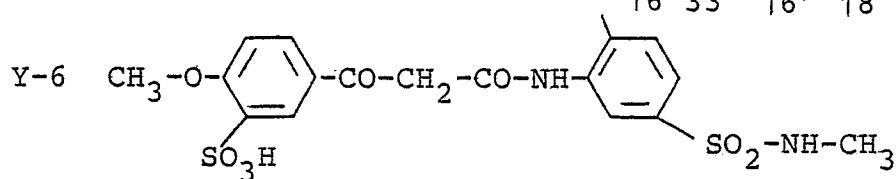
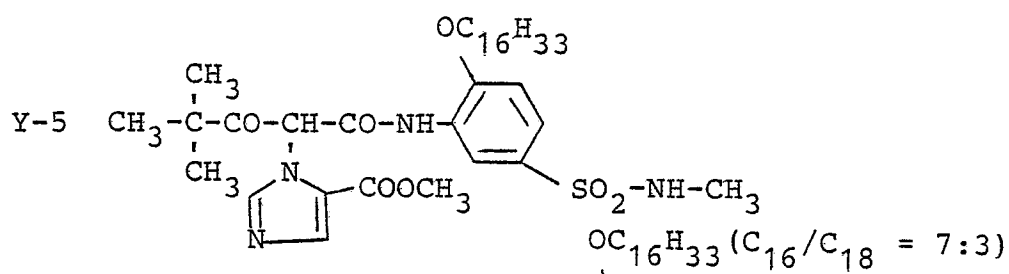
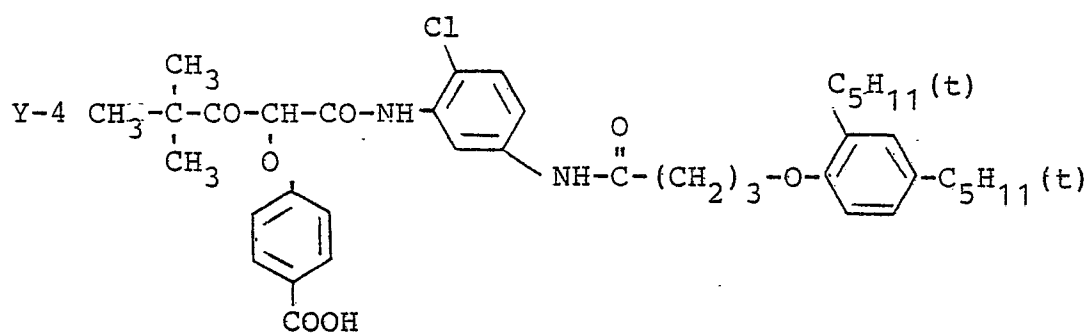
Als Farbkuppler können in dem erfindungsgemäßen Verfahren praktisch alle bekannten Farbkuppler verwendet werden, die sich mit bekannten Farbentwickler-
20 substanzten chromogen entwickeln lassen. In Frage kommen hierbei Farbkuppler der verschiedensten Arten (4-Äquivalentkuppler, 2-Äquivalentkuppler, DIR-Kuppler,

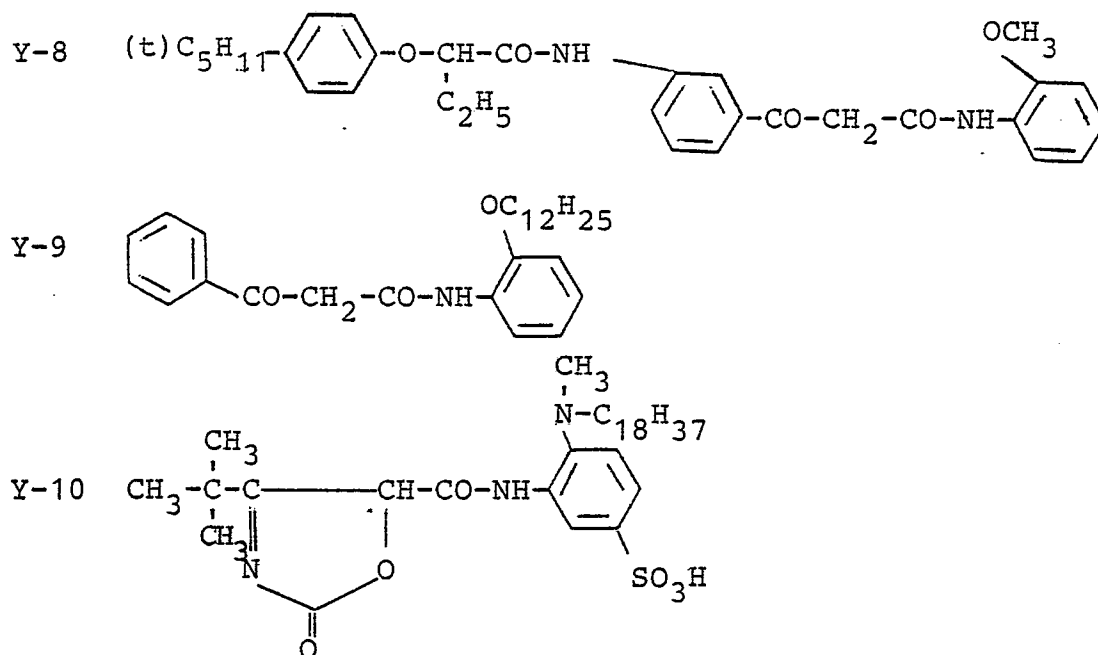


Maskenkuppler). Voraussetzung ist, daß bei der chromogenen Entwicklung eine chromophore Azomethingruppe gebildet wird.

Beispiele für Gelbkuppler sind im folgenden angegeben:

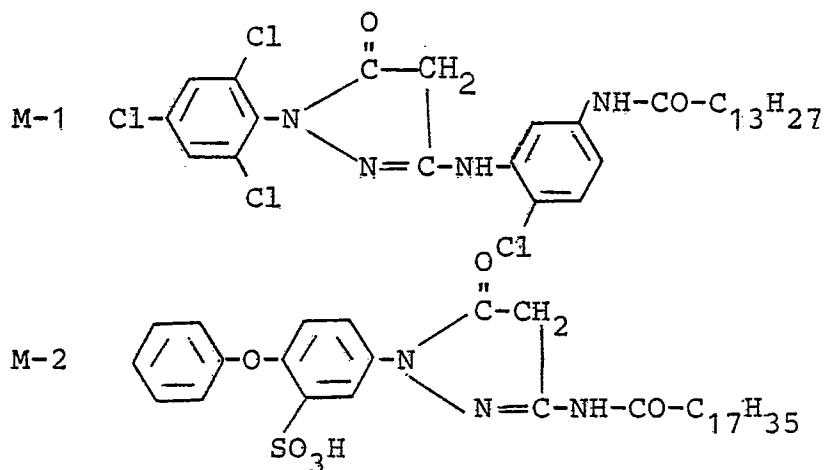


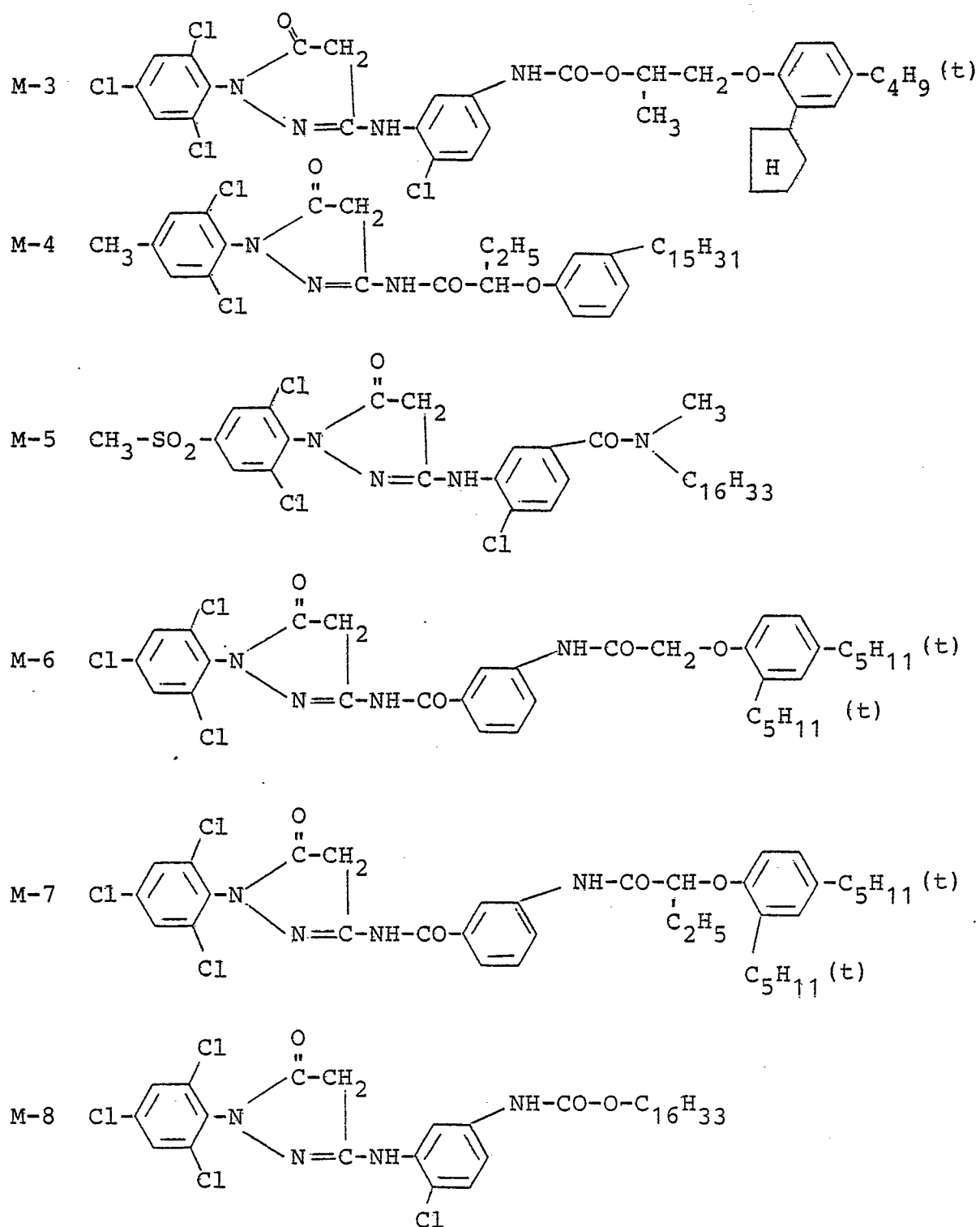


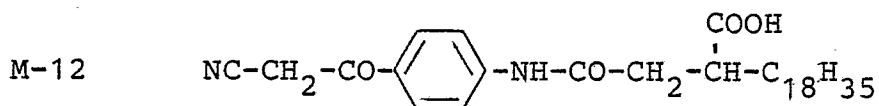
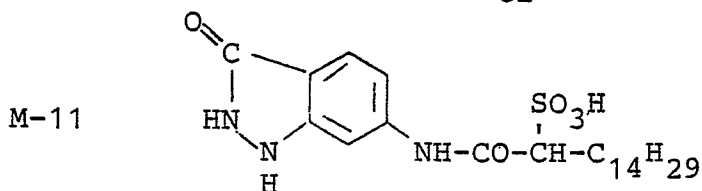
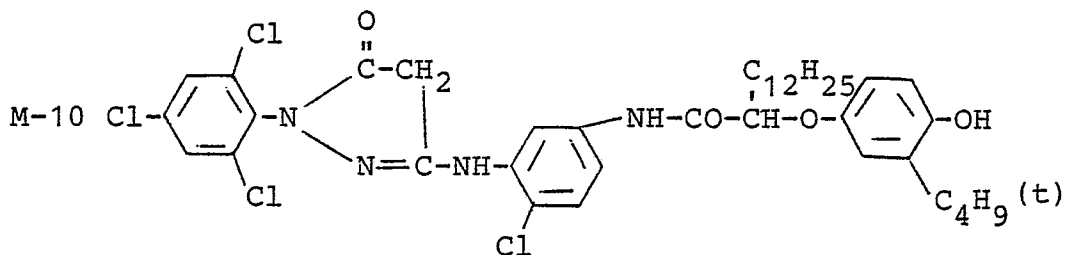
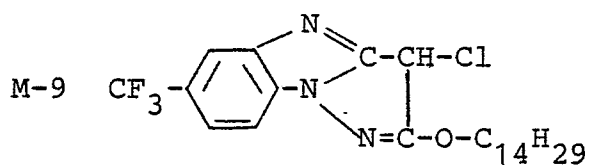


Gelbkuppler ergeben bei der oxidativen Kupplung mit den erfindungsgemäßen Farbentwicklern der Struktur D-1 bis D-8 gelbe bis gelborange Farbstoffe.

Geeignete Purpurkuppler haben z.B. die Struktur:

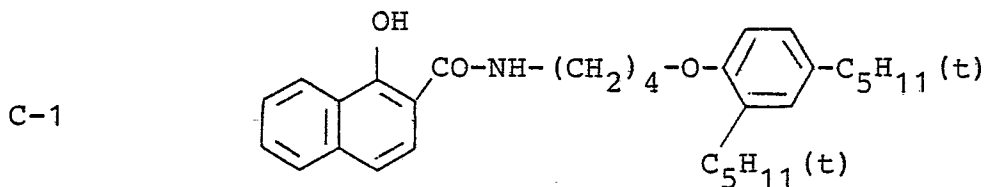




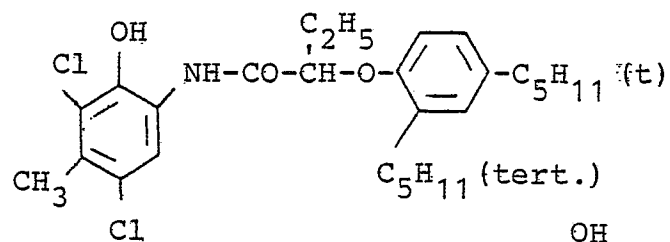


Purpurkuppler geben mit den Entwicklern der Struktur D-1 bis D-9 im allgemeinen rote bis purpurrote Farbtöne; M-11 gibt graue und M-12 gibt gelbe Farbstoffe.

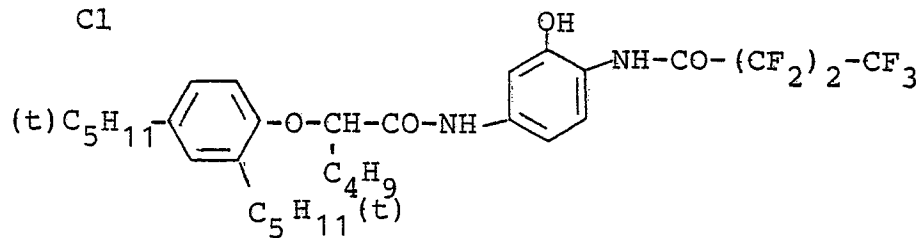
Typische Beispiele für Blaugrünkuppler sind:



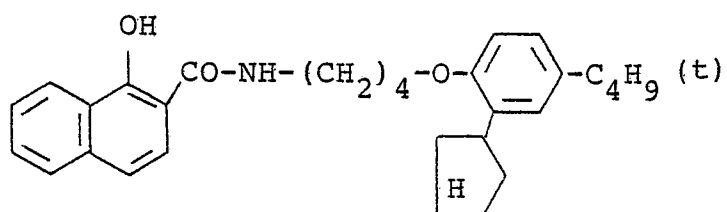
C-2



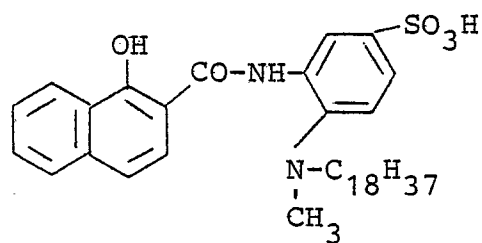
C-3



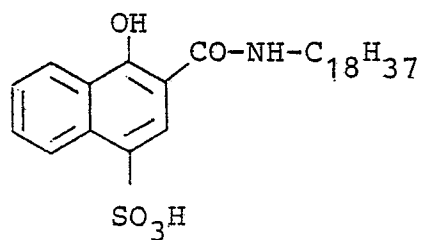
C-4

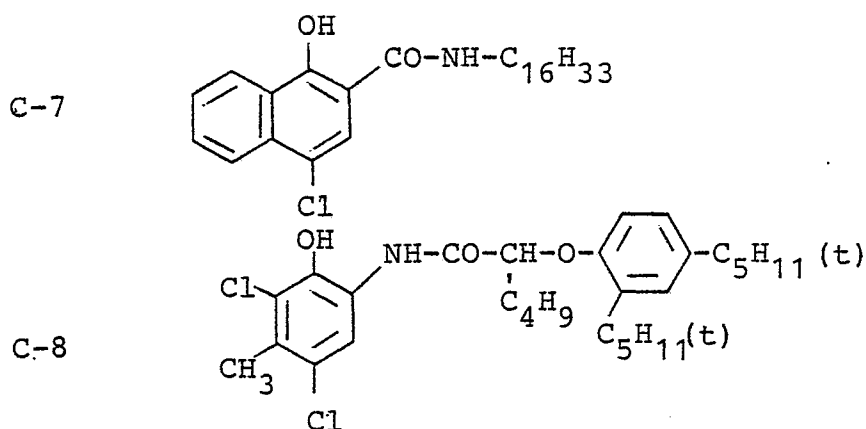


C-5



C-6





Phenolische Blaugrünkuppler kuppeln mit den erfindungs-
gemäßen Farbentwicklern D-1 bis D-8 blau bis blaugrün;
naphtholische dagegen z.T. braun, orange oder rot. Bei-
spielsweise kuppelt C-5 braunrot, C-7 orange und C-8
blaugrün.

Die als Beispiele beschriebenen Farbkuppler haben ge-
meinsam, daß sie über Gruppen verfügen, die sie in
hydrophilen Bindemittelschichten diffusionsfest machen.
Solche Kuppler werden im allgemeinen diffusionsfest in
eine Schicht eines fotografischen Aufzeichnungsmaterials
eingelagert. Die dazu verwendeten Einarbeitungsmethoden
richten sich danach, ob es sich bei den Kupplern um
hydrophile Kuppler oder hydrophobe Kuppler handelt.
Die entsprechenden Methoden sind bekannt und brauchen
an dieser Stelle nicht erläutert zu werden. Durch die
Einlagerung in die fotografische Schicht, sei es eine
lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht,
oder eine zu dieser benachbarte hydrophile Binde-
mittelschicht, wird eine gleichförmige Verteilung des

Farbkupplers erzeugt, aus der bei der chromogenen Entwicklung des lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials in Gegenwart der erfindungsgemäßen Farbentwicklersubstanzen eine bildmäßige Verteilung von Azomethinfarbstoffen gebildet wird. Nach dem Verfahren der vor-
5 liegenden Erfindung lassen sich in gleicher Weise aber auch nach dem sogenannten Einentwicklungsverfahren lösliche Farbkuppler verwenden, die im Gegensatz zu den zuvor genannten Farbkupplern nicht in die Schicht eingearbeitet sind, sondern gelöst im Farbentwickler-
10 bad enthalten sind. Auch dieses Verfahren bedarf an dieser Stelle keiner weiteren Erläuterung. Da das Entwicklerbad gleichmäßig in die bildmäßig belichtete Silberhalogenidemulsionsschicht ein-
15 dringt, entsteht hier zunächst auch eine gleichförmige Verteilung des Farbkupplers in der Schicht, der bei der Entwicklung unter oxidativer Kupplung mit der Farbentwicklersubstanz in der Schicht eine bildmäßige Verteilung von Azomethinfarbstoff ergibt. Die Verarbeitung wird demnach in der üblichen
20 Weise durchgeführt, indem das bildmäßig belichtete Aufzeichnungsmaterial in Gegenwart eines Farbkupplers in der üblichen Weise chromogen entwickelt wird. Es folgen die normalen, in einem fotografischen Ver-
25 arbeitsprozeß üblichen Verfahrensschritte, wie Bleichen, Fixieren und Wässern, wobei gegebenenfalls der Bleich- und der Fixierprozeß zu einer einzigen Verfahrensstufe zusammengefaßt sein können oder - z.B. bei sehr geringen Silberaufträgen - auch ganz ent-
30 fallen können, und man erhält je nach verwendetem Farbkuppler und Farbentwickler ein farbiges Bild.

- Ein weiteres wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in einer sich an die chromogene Entwicklung anschließenden Behandlung des erzeugten farbigen Bildes mit einer Lösung eines Metallsalzes, wobei bei sich der entsprechende Azomethinfarbstoff-Metall-Komplex bildet. Als Metallsalze kommen dabei insbesondere Salze von Metallen der I. bis IV. Hauptgruppe und der I. und II. sowie IV. bis VIII. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente in Frage, die bekanntlich als Zentralatom von Organometallkomplexen geeignet sind. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden Salze der folgenden Metallionen: $\text{Ag}^{\oplus}$, Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} .
- 15 Beim Behandeln der aus den beschriebenen Farbkupplern und den erfindungsgemäßen Farbentwicklern gebildeten Azomethinfarbstoffe mit Metallsalzlösungen treten intensive Farbumschläge durch Komplexbildung auf, z.B. von gelb nach rot, von gelb nach schwarz, von gelb
- 20 nach blau. Die Absorptionsspektren werden dabei hinsichtlich ihrer Extinktion nur unwesentlich erhöht, jedoch in der Lage der Maxima erheblich bathochrom oder hypsochrom verschoben und verbreitert. Trotzdem entstehen Farbstoffe von zum Teil hoher Brillanz.
- 25 Die entstehenden Färbungen hängen in starkem Maße von der Struktur des verwendeten Kupplers und dem verwendeten Metallion ab. Die stärksten Farbumschläge sind bei gelben Farbstoffen zu beobachten. Die Metallsalze kommen erfindungsgemäß in wässriger

Lösung zur Anwendung, wobei die Konzentration der Metallsalze innerhalb weiter Grenzen schwanken kann, z.B. zwischen 0,001 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 1 Gew.-%. Die Komplexbildungsdauer
5 kann von 0,1 Sekunde bis 30 Minuten und vorzugsweise von 3 Sekunden bis 3 Minuten dauern, bei pH-Werten von 2 bis 13. Jedoch ist hierbei zu beachten, daß gewisse Pufferlösungen komplexbildende Anionen enthalten (z.B. Zitrat, Phosphat) die mit den Azomethin
10 methinfarbstoffen um das Metallion konkurrieren können, so daß manchmal sekundäre Farbumschläge beobachtet werden.

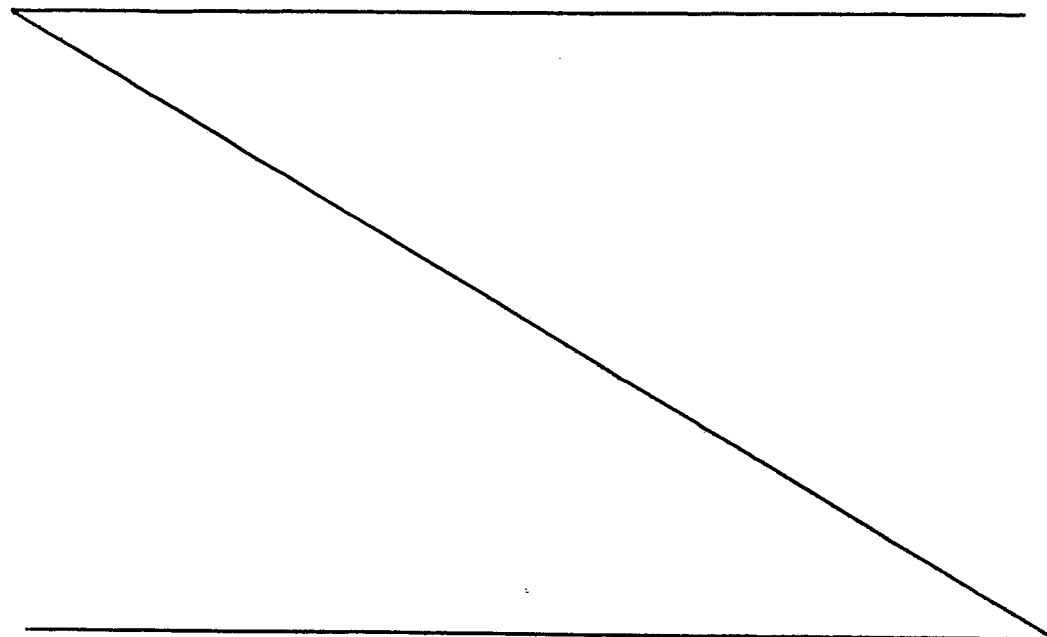
Schichten die nur äußerst geringe Farbstoffkonzentrationen enthalten, können aufgrund der Änderung
15 der Absorptionsspektren "visuell verstärkt" werden. Durch die durch Komplexbildung mit Metallionen verursachte Verschiebung des Absorptionsmaximums ergibt sich durch das erfindungsgemäße Verfahren die Möglichkeit, daß Spektrum eines bestimmten für das
20 Auge wenig wahrnehmbaren Farbstoffes in einen Spektralbereich zu verschieben, indem das Auge eine höhere Eigenempfindlichkeit aufweist, ohne daß hierbei die Extinktion wesentlich verändert wird. Beispielsweise kann durch Ausnutzung des Farbumschlages von gelb nach schwarz oder von gelb nach
25 blau ein von dem Auge nur schwer wahrnehmbares gelbes Azomethininfarbstoffbild in ein sehr viel deutlicher sichtbares blaues Azomethininfarbstoff-Metall-Komplexbild umgewandelt werden. Außer einer Verschiebung des

Absorptionsspektrums ergibt sich durch die Komplexierung eine deutliche Verbesserung der Lichtstabilität der chromogen erzeugten Azomethinfarbstoffe. Auch die Lagerstabilität im Heiz- und Tropenschrank ergibt
5 deutlich verbesserte Werte.

Durch die Möglichkeit auf dem Weg über eine chromogene Entwicklung von einem Silberbild zu einem farbintensiven Farbstoffbild zu gelangen eröffnet das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhafte Anwendungen. Es ist bei-
10 spielsweise möglich, ein monochromatisches Aufzeichnungsmaterial zu verwenden, das anstelle eines Silberbildes ein Metallkomplexfarbstoffbild liefert. Dabei kann das verwendete Silber durch Bleichen und Fixieren vollständig aus dem Aufzeichnungsmaterial
15 zurückgewonnen werden. Außerdem können im Gegensatz zu herkömmlichen Schwarzweiß-Aufnahmematerialien zur Verbesserung von Körnigkeit und Schärfe dabei zusätzlich DIR-Verbindungen eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich somit für
20 die Herstellung von lagerfähigen Dokumenten, sowie für die Mikrofotografie. Besonders interessant ist das Verfahren der vorliegenden Erfindung für die Röntgenfotografie, da sich durch die Möglichkeit schwarze Metallkomplexfarbstoffe mit wesentlich höherer Stabilität (verglichen mit den Farbstoffen aus den sogenannten Farbkupplern vom m-Aminophenoltyp gemäß DE-OS 2 818 363 und DE-OS
25 2 644 194) herzustellen eine erhebliche Silbereinsparung ergibt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch mehrfarbige Bilder hergestellt werden, z.B. wenn mehrschichtige Aufzeichnungsmaterialien mit verschiedenen Kupplern verwendet werden, die nach Komplexierung
5 mit dem gleichen Metallion. verschiedene Komplexfarbstoffe liefern.

Anstelle einer sich an die chromogene Entwicklung anschließenden Behandlung mit dem Metallsalz ist es unter bestimmten Umständen auch möglich das Metallsalz unmittelbar dem Entwicklerbad zuzusetzen oder
10 auch in geeigneter Form in eine Schicht des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials einzulagern. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß manche Kuppler, insbesondere jedoch Purpur- oder Gelbkuppler bereits
15 vor der chromogenen Entwicklung zur Bildung von Metallkomplexen befähigt sind, so daß geeignete Maßnahmen zur Verhinderung einer vorzeitigen Komplexierung des Farbkupplers angebracht sind.



Beispiel 1

1 g Gelbkuppler Y-10 wurde gelöst in einem Gemisch aus 3 g Ethylacetat, 1 g Dibutylphthalat (Ölbildner) und 0,1 g Sulfobernsteinsäure-di-n-octylester (Netzmittel). Die Lösung wurde in 100 ml einer 5 %igen Gelatinelösung emulgiert, mit 30 g einer Silberchloridbromidemulsion versetzt und auf einen mit Polyethylen-terephthalat beschichteten Papierträger aufgetragen, so daß sich pro 1 m² ein Auftrag von 1 g Kuppler und 0,7 g Silber (AgNO₃) ergab. Darüber wurde eine Schicht mit einem Soforthärtungsmittel gezogen. Das Material wurde belichtet und bei 23°C 2 Minuten in einem Entwickler entwickelt, der durch Lösen von 4 g Entwickler D-2 in 400 ml Wasser und Einstellen mit 600 ml 1 n NaOH auf pH 13,2 erhalten wurde. Anschließend wurde in herkömmlicher Weise gebleicht, fixiert und gewässert. Verschiedene Streifen der so erhaltenen Schicht mit einem gelben Azomethinfarbstoff (max. 460 nm) wurden in jeweils 1 %ige wäßrige Metallsalzlösungen 1 Minute eingetaucht, wobei die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Farbumschläge erhalten wurden. In Figur 1 sind die Absorptionsspektren des unkomplexierten gelben Farbstoffes (Kurve 1) sowie einiger der gebildeten Farbstoff-Metall-Komplexe dargestellt.

AG 1733

Tabelle 1

Y-10/D-2 (gelb) komplexiert mit

CoSO_4	CuSO_4	CdCl_2	CuCl	NiCl_2	MnSO_4	ZnSO_4
schwarz (Kurve 2)	schwarz (Kurve 3)	rot-orange (Kurve 5)	schwarz	rot (Kurve 4)	orange	orange (Kurve 6)

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 angegeben wurde eine Reihe von Einzelschichten mit anderen Kupplern hergestellt und verarbeitet. Nach dem Behandeln mit 1 %igen Metallsalzlösungen werden folgende Farbumschläge beobachtet (Tabelle 2):

Tabelle 2

Farbstoff	komplexiert mit						
	CdCl_2	AgNO_3	CoCl_2	NiCl_2	CuSO_4	CuCl_2	ZnCl_2
Y-6/D-2	rot	-	schwarz	schwarz	blau	blau	-
M-9/D-2	-	-	-	blau	-	-	blau
M-2/D-2	-	-	-	blau	grün	-	-
Y-9/D-2	orange	-	blau	schwarz	blau	-	rot

Beispiel 3

Ein entsprechend Beispiel 1 hergestelltes Material, welches jedoch unterschiedliche Silberaufträge (AgNO_3) enthielt, wurde mit dem Entwickler D-1 verarbeitet und anschließend in 1 %iger CuSO_4 -Lösung 1 Minute lang nachkomplexiert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Silberauftrag /mg AgNO ₃	Azomethinfarbstoff	Metallkomplex- farbstoff
100	gelb	blau
65	gelb	blau
35	gelb	blau
25	visuell nicht mehr er- kennbar	blau (noch deutlich sichtbar
20	" "	"

Aufgrund der Verschiebung des Absorptionsspektrums in einen Spektralbereich, in dem das Auge eine höhere Eigenempfindlichkeit aufweist, können demnach geringe
 5 Gelb-Farbstoffdichten nachträglich durch Komplexierung "visuell verstärkt" werden.

Beispiel 4

Mit dem Farbkuppler Y-6 wurde ein Einzelschichtmaterial hergestellt, belichtet und entwickelt wie in Beispiel 1
 10 für den Gelbkuppler Y-10 beschrieben.

Das so hergestellte Material wurde anschließend 5 Minuten lang in einer 1 %igen CuSO₄-Lösung gebadet und danach gewässert. Dabei entstand eine tiefschwarze Schicht.

Beim Eintauchen von Streifen dieses Materials in Puffer-
 15 lösung vom pH 2-13 traten Farbumschläge von gelb bis

orange auf. Taucht man dagegen in Salzsäure bzw. Natronlaugelösungen von entsprechendem pH-Wert, so sind keine Farbumschläge zu beobachten.

Daraus geht hervor, daß die in den Pufferlösungen vorhandenen Anionen (z.B. Citrat) mit dem Azomethinfarbstoff um das Metallion konkurrieren und daß andererseits bei Abwesenheit derartiger ebenfalls komplexierender Anionen jedoch in weitem pH-Bereich stabile Metallkomplexazomethinfarbstoffe entstehen.

10 Beispiel 5

Ein entsprechend Beispiel 1 hergestelltes und verarbeitetes Material wurde unkomplexiert (gelb) und nach Komplexierung mit 1 %iger CoCl_2 -Lösung oder 1 %iger CuSO_4 -Lösung mit $4,8 \cdot 10^7$ lux.h im Xenotest-Gerät bestrahlt, dabei ergeben sich bei Dichte 1,5 folgende prozentualen Dichterückgänge

$$\left[- \frac{\Delta D \cdot 100}{1,5} \right]$$

Azomethinfarbstoff

Dichterückgang $\left[\frac{\%}{\%} \right]$
gemessen hinter

Blau Grün Rot-Filter

unkomplexiert

15

komplexiert mit CuSO_4

0

2

3

komplexiert mit CoCl_2

2

3

4

Beispiel 6

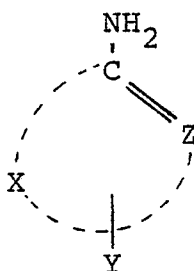
Ein herkömmliches fotografisches Röntgenaufnahmematerial
welches zusätzlich 1,8 g/m² des Gelbkupplers Y-10 enthält,
wurde in üblicher Weise mit Röntgenstrahlen belichtet
5 und anschließend in einer Farbentwicklerlösung, welche
3,0 g/l D-1 enthielt, bei pH 13,2 und 23°C 30 Sekunden
lang entwickelt.

Nach dem üblichen Bleichen und Fixieren wurde kurz-
zeitig (10 Sekunden) mit einer 3 %igen CoCl₂-Lösung
10 behandelt. Es entstand eine Röntgenaufnahme von hohem
Kontrast und guter Schärfe.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder durch chromogene Entwicklung eines bildmäßig belichteten Aufzeichnungsmaterials mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, umfassend die Schritte
- 5
- a) Oxidation einer in gleichförmiger Verteilung vorliegenden mindestens eine primäre Aminogruppe aufweisenden Farbentwicklerverbindung durch bildmäßig belichtetes Silberhalogenid und
- 10
- b) Kupplung der oxidierten Farbentwicklerverbindung mit einem in gleichförmiger Verteilung vorliegenden Farbkuppler unter Erzeugung eines aus einem Azomethinfarbstoff bestehenden Farbbildes
- 15
- dadurch gekennzeichnet, daß durch Verwendung einer Farbentwicklerverbindung, die benachbart zur primären Aminogruppe eine zur Chelatbildung befähigte Gruppe enthält, die Voraussetzung für eine Metallkomplexierung des chromogen entwickelten Azomethinfarbstoffes geschaffen wird und daß der chromogen entwickelte Azomethinfarbstoff in Gegenwart von Metallsalzen unter
- 20
- Teilnahme der Azomethingruppe in einen Azomethinfarbstoff-Metall-Komplex umgewandelt wird.
- 25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Farentwicklerv Verbindung der allgemeinen Formel I verwendet wird

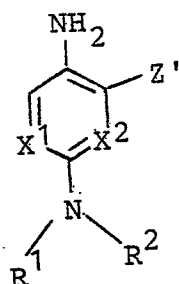


I

5 worin bedeuten

- X einen Rest, der zusammen mit C und Z einen
5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen oder
heterocyclischen aromatischen Ring bildet,
- Y einen Substituenten, der zusammen mit NH₂
dem durch C, X und Z gebildeten Ring die
Eigenschaften einer Farentwicklerv-
bindung verleiht,
- Z ein Kohlenstoffatom, an das eine zur Chelat-
bildung befähigte Gruppe gebunden ist, oder
ein Stickstoffatom.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Farentwicklerv Verbindung der folgenden allgemeinen Formel II verwendet wird



II

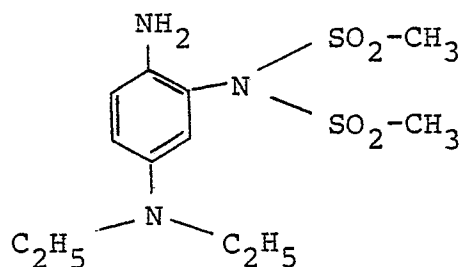
worin bedeuten

X^1, X^2 ein Stickstoffatom oder eine Methin-
gruppe,

5 Z' eine zur Chelatbildung befähigte Gruppe,

R^1, R^2 Alkyl oder R^1 und R^2 zusammen den zur
Vervollständigung einer cyclischen Amino-
gruppe erforderlichen Rest.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
10 daß eine Farentwicklerv Verbindung der folgenden
Formel verwendet wird:



5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das chromogen entwickelte Aufzeichnungsmaterial
(Schritte a) und b)) mit einer wäßrigen Lösung
behandelt wird, die ein Salz eines Metalles der
5 I. bis IV. Hauptgruppe oder der I., II. oder
IV. bis VIII. Nebengruppe des periodischen Systemes
der Elemente enthält.

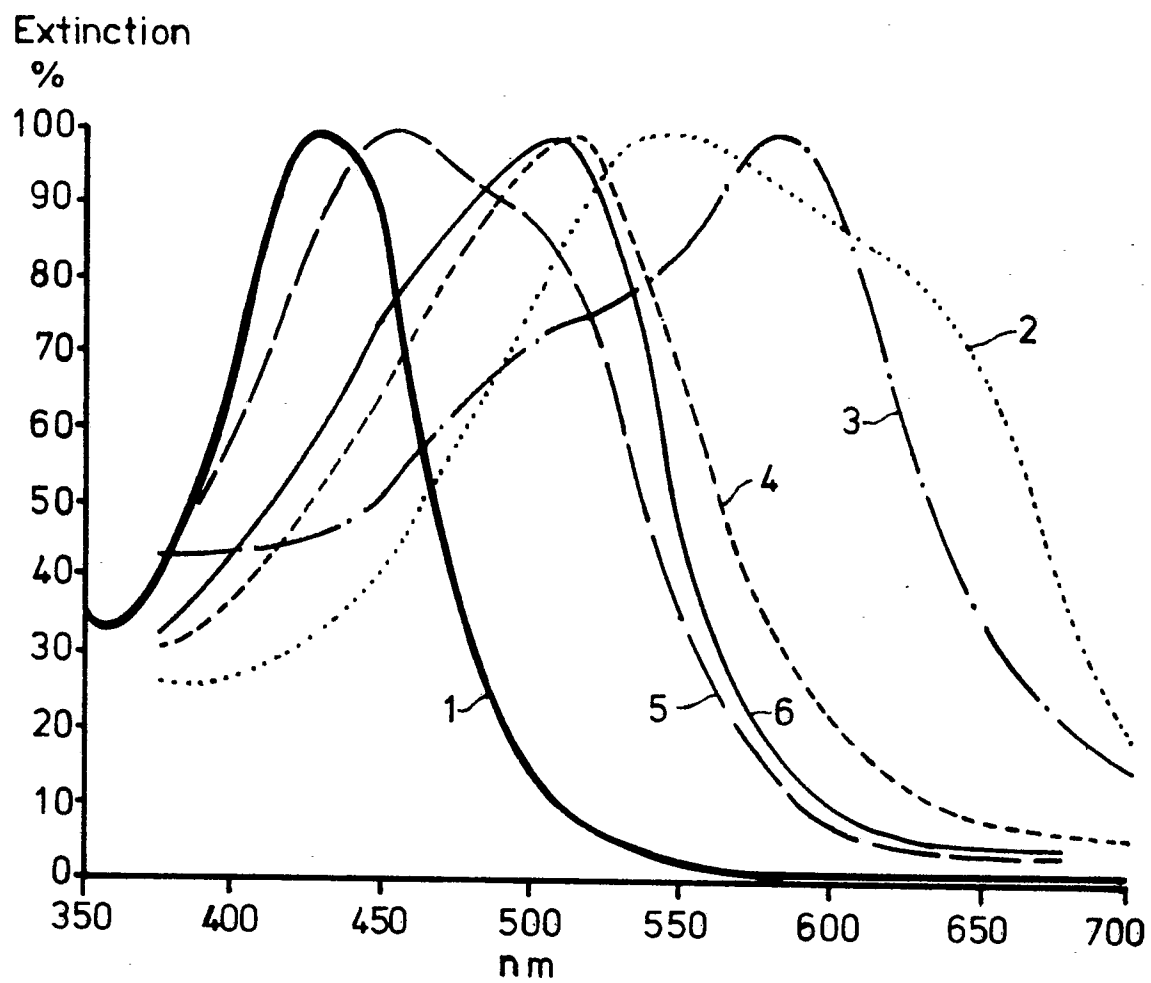


FIG. 1