



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **84112972.9**

 Int. Cl.⁴: **G 03 C 7/32**
G 03 C 7/30

 Anmeldetag: **27.10.84**

 Priorität: **08.11.83 DE 3340270**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.05.85 Patentblatt... 85/21

 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE IT LI NL

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

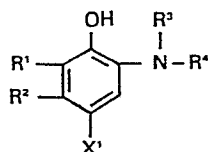
 Erfinder: **Wolff, Erich, Dr.**
Balkhausener Weg 6
D-5650 Solingen(DE)

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

 Erfinder: **Kunitz, Friedrich-Wilhelm, Dr.**
Walter-Flex-Strasse 20
D-5090 Leverkusen 1(DE)

 **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung farbiger Aufsichtsbilder.**

 Farbige Aufsichtsbilder mit verbesserter Stabilität gegen Licht, Wärme und Feuchtigkeit, und verbesserter Lagerstabilität unter Beibehaltung des ursprünglichen Farbcharakters werden hergestellt mit farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien, die auf einem lichtreflektierenden Schichtträger je eine rot-, grün- bzw. blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht mit spektral zugeordnetem Farbkuppler enthalten, wobei der Gelbkuppler ein von Pivaloylacetanilid abgeleiteter 2-Äquivalentgelbkuppler ist, der Purpurkuppler ein 3-Anilinopyrazolonkuppler ist und der Blaugrünkuppler der folgenden Formel I entspricht.



worin bedeuten

- R¹ H oder Halogen,
- R² Alkyl mit mindestens 2 C-Atomen,
- R³ H oder Alkyl mit bis zu 5 C-Atomen,
- R⁴ Acyl, und
- X¹ H oder eine bei Farbkupplung abspaltbare Gruppe.

AGFA-GEVAERT
Aktiengesellschaft
Patentabteilung

D 5090 Leverkusen 1
Hs/by-c

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung
farbiger Aufsichtsbilder

Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches farbfoto-
grafisches Aufzeichnungsmaterial mit einem lichtreflek-
tierenden Schichtträger und mindestens drei darauf ange-
ordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsions-
5 schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit,
denen ein Blaugrünkuppler, ein Purpurkuppler und ein
Gelbkuppler jeweils spektral zugeordnet sind. Durch
Auswahl spezieller Kuppler wird ein Aufzeichnungs-
material erhalten, das farbneutrale Bilder mit hoher
10 Lagerstabilität liefert.

Es ist bekannt, farbfotografische Bilder durch chromogene
Entwicklung herzustellen, d.h. dadurch, daß man bild-
mäßig belichtete Silberhalogenidemulsionsschichten in
Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter
15 farbbildender Entwicklersubstanzen - sogenannter Farb-
entwickler - entwickelt, wobei das in Übereinstimmung
mit dem Silberbild entstehende Oxidationsprodukt der
Entwicklersubstanzen mit dem Farbkuppler unter Bildung

eines Farbstoffbildes reagiert. Als Farhentwickler werden gewöhnlich aromatische, primäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen, insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, verwendet.

- 5 An die Farbkuppler, sowie an die daraus durch chromogene Entwicklung erhaltenen Farbstoffe werden in der Praxis eine Reihe von Forderungen gestellt. So soll die Kupplungsgeschwindigkeit der Farbkuppler mit dem Oxidationsprodukt des Farhentwicklers möglichst groß sein.
- 10 Die Farbkuppler sowie die daraus erhaltenen Farbstoffe müssen hinreichend stabil sein gegenüber Licht, erhöhter Temperatur und Feuchtigkeit. Dies gilt sowohl für unverarbeitete als auch für verarbeitete Aufzeichnungsmaterialien. Beispielsweise darf der in den Bild-
- 15 weißen des verarbeiteten Aufzeichnungsmaterials noch vorhandene Restkuppler nicht vergilben. Außerdem sollen die Farbstoffe hinreichend beständig sein gegenüber gasförmigen reduzierenden oder oxidierenden Agentien. Sie müssen ferner diffusionsfest in der Bildschicht
- 20 verankert sein und sollen sich bei der chromogenen Entwicklung als möglichst feines Korn abscheiden. Weiterhin dürfen die mechanischen Eigenschaften der Schichten durch die Farbkuppler nicht beeinträchtigt werden. Schließlich müssen die aus den Farbkupplern bei der
- 25 chromogenen Entwicklung entstehenden Farbstoffe eine günstige Absorptionskurve aufweisen mit einem Maximum, das der Farbe des jeweils gewünschten Teilbildes entspricht, und möglichst geringen Nebenabsorptionen.

So soll im Idealfall ein Blaugrünfarbstoff rotes Licht nahezu vollständig absorbieren und blaues sowie grünes Licht weitgehend durchlassen, ein Purpurfarbstoff grünes Licht nahezu vollständig absorbieren und blaues sowie rotes Licht weitgehend durchlassen, und ein Gelb-
5 farbstoff blaues Licht nahezu vollständig absorbieren und grünes sowie rotes Licht weitgehend durchlassen.

Üblicherweise sind bei farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien mindestens je eine überwiegend blauempfindliche, eine überwiegend grünempfindliche und eine überwiegend rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht übereinander auf einem Schichtträger aufgeschichtet.

Falls die blauempfindliche Schicht in dem Schichtverband zuoberst angeordnet ist, kann sich unter ihr und
15 oberhalb der grün- bzw. rotempfindlichen Schichten eine Schicht mit einem gelben Filterfarbstoff befinden.

Desweiteren können zwischen zwei Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit Zwischenschichten angeordnet sein. Den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten sind
20 in der Regel nichtdiffundierende Farbkuppler spektral zugeordnet. Die übliche spektrale Zuordnung sieht vor, daß der Absorptionsbereich des aus dem Farbkuppler bei der Entwicklung gebildeten Farbstoffes mit dem Bereich

25 der überwiegenden Spektralempfindlichkeit der zugeordneten Silberhalogenidemulsion im wesentlichen übereinstimmt. Das bedeutet, daß der überwiegend blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht ein Gelbkuppler, der überwiegend grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht ein Purpurkuppler und der überwiegend
30

rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht ein Blau-
grünkuppler zugeordnet ist. Es sind aber hiervon abweichend
für spezielle Anwendungen auch andere spektrale Zuordnungen
möglich. Bei der Herstellung von Aufsichtsbildern sind die
5 lichtempfindlichen Schichten in der Regel auf einem
opaken lichtreflektierenden Schichtträger aufgeschichtet.

Obschon viele Farbkuppler bekannt sind, die hinsicht-
lich der zuvor genannten Kriterien befriedigend sind,
insbesondere insoweit als sie bei der Farbkupplung
10 Farbstoffe liefern, die gegenüber Licht, erhöhter Tem-
peratur und Feuchtigkeit vergleichsweise stabil sind,
besteht ein noch nicht befriedigend gelöstes Problem
darin, farbfotografische Materialien zur Verfügung zu
stellen, mit denen Farbbilder erzeugt werden können,
15 die nicht nur farbneutral sind, sondern die auch bei
längerer Lagerung, sei es unter der Einwirkung von Licht
oder auch bei Aufbewahrung im Dunkeln, z.B. in Wohnräumen
oder in Fotoalben, ihre Farbneutralität beibehalten. In
der Praxis beobachtet man meist, daß Farbbilder bei der
20 Lagerung allmählich ihren Farbcharakter ändern und bei
längerer Lagerung am Licht oder auch im Dunkeln einen
mehr oder weniger deutlichen Farbstich bekommen. Daß dies
in der Praxis als ernstes Problem gewertet wird, wird
beispielsweise durch die folgenden Publikationen deutlich.

- 25 Herkstroeter: J.A.C.S. 95, 8686 (1973)
J.A.C.S. 98, 330 (1976)
J.A.C.S. 98, 6210 (1976)

R.J. Tuite: Image Stability in Color Photography
Journ. Appl. Photographic Engineering 5 (4)
(1979)

T. Miyogawa: Stabilität sowie Ver- und Entfärbung
von Farbphotographien
Nikon shashin gakkai: 38, 247-260 (1975)
Mechanismus Lightfading von pp-Azomethinen:
Photogr. Science and Engineering Vol. 20,
140 (1976)

5

Predicting Long-Term Dark Storage
Dye Stability Characteristics: J. Appl.
Photogr. Engineering 6 (2) 42 (1980)

10 H. Wilhelm Tungsten light fading of Reflection
Color-prints SPSE-Symposium, Ottawa
29.8. - 1.9.1982

Zu verweisen ist auch auf Photogr. Science and Engineering
11, (5) 295 (1967).

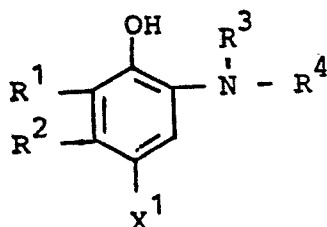
15 Soweit es die mangelnde Lichtbeständigkeit der Farb-
stoffe betrifft, sind gewisse Verbesserungen bereits
erzielt worden durch Zusätze der verschiedensten Art,
insbesondere durch UV-Absorber wie Hydroxyphenylbenzo-
triazole, Hydroxybenzophenone, Benzalmalonsäurederivate
20 oder Benzalcyanessigester, oder durch als Farbstoff-
stabilisatoren wirkende Antioxidantien, Radikalfänger,
Metalldesaktivatoren oder Peroxidzersetzer, z.B. Hy-
droxychromane, sterisch gehinderte Amine oder Phenole
oder organische Metallchelate, beispielsweise Ni-
25 chelate. Hinsichtlich der Stabilität der Farbstoffe
gegenüber Wärme oder Feuchtigkeit (dark-fading) wurden
Verbesserungen erreicht z.B. durch sterisch gehinderte

p-Hydroxybenzoesäurephenylester, Hydroxyphenylbenzotriazole oder sterisch gehinderte Amine.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit eingelagerten
5 Farbkupplern für die drei Teilfarbenbilder Blaugrün, Purpur und Gelb anzugeben, das sich durch eine verbesserte Stabilität der Bildfarbstoffe sowohl gegenüber Licht als auch gegenüber Wärme und Feuchtigkeit auszeichnet und das sich insbesondere dadurch auszeichnet, daß die
10 Dunkelstabilität (dark fading) verbessert ist. Bei möglichst geringem Farbdichterückgang insgesamt soll darüber hinaus der Rückgang der Farbdichte in den drei Teilfarbenbildern Blaugrün, Purpur und Gelb möglichst gleichmäßig und synchron erfolgen, so daß insgesamt ein möglichst
15 neutralgrauer Bildeindruck auch bei längerer Aufbewahrung unter üblichen Bedingungen der Lagerung in Wohnräumen sowie bei erhöhter Wärme- und Feuchtigkeit erhalten bleibt.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches
20 Aufzeichnungsmaterial mit einem lichtreflektierenden Schichtträger und mindestens drei darauf angeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit und spektral
zugeordneten Farbkupplern, wobei einer rotempfind-
25 lichen Silberhalogenidemulsionsschicht eine 2-Acylaminophenolverbindung als Blaugrünkuppler, einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht eine Pyrazolonverbindung als Purpurkuppler und einer blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht
30 eine offenkettige Ketomethylenverbindung als Gelb-

kuppler zugeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, daß der Blaugrünkuppler ein Kuppler der folgenden Formel I ist



I

5 worin bedeuten

R^1 H oder Halogen, z.B. Chlor oder Brom,

R^2 Alkyl mit mindestens 2 C-Atomen, wie Ethyl, Propyl, Butyl, t-Amyl, n-Pentadecyl,

R^3 H oder Alkyl mit bis zu 5 C-Atomen,

10 R^4 Acyl, und

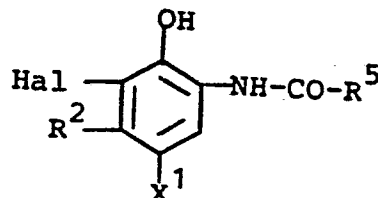
X^1 H oder eine bei Farbkupplung abspaltbare Gruppe;

der Purpurkuppler ein 3-Anilinopyrazolonkuppler ist, und der Gelbkuppler ein von Pivaloylacetanilid abgeleiteter 2-Äquivalent-Gelbkuppler ist.

15 Ein durch R^4 dargestellter Acylrest ist insbesondere ein Acylrest, der sich von aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, insbesondere alkyl-, alkoxy- oder aroxy-substituierten Carbonsäuren ableitet.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsge-
mäßigen Aufzeichnungsmaterials entspricht der Blaugrün-
kuppler der Formel II, der Purpurkuppler der Formel III
und der Gelbkuppler der Formel IV.

5



II

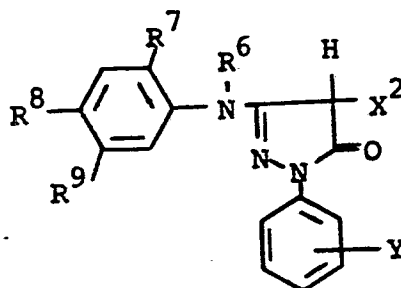
In Formel II bedeuten

Hal Halogen, z.B. Chlor oder Brom,

X¹ H oder eine bei Farbkupplung abspaltbare Gruppe,

10 R² Alkyl mit 2 bis 20 C-Atomen, insbesondere Ethyl,
Propyl oder Butyl,

R⁵ Alkyl, Aryl, Alkoxyalkyl, Aroxyalkyl, Alkoxy oder
Alkyl- bzw. Arylamino.



III

In Formel III bedeuten

15 R⁶ H oder Alkyl,

R⁷ H, Halogen wie Chlor, oder Alkoxy,

AG 1730

R^8 H, Halogen oder R^9

R^9 Acylamino, $-\text{COOR}^{10}$, $-\text{CO-NR}^{11}\text{R}^{12}$ oder Cycloimido

R^{10} Alkyl

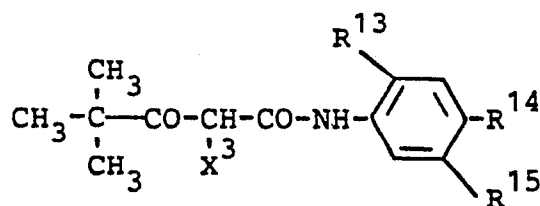
R^{11} H oder R^{12}

5 R^{12} Alkyl

X^2 H oder eine bei Farbkupplung abspaltbare Gruppe

Y H oder einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten z.B. Alkyl, Alkoxy, Halogen, Alkyl- oder Arylsulfon, Acylamino oder Sulfamoyl.

10



IV

In der Formel IV bedeuten

R^{13} H, Halogen, Alkoxy oder Dialkylamino,

R^{14} H, Alkyl, Alkoxy oder Halogen

15 R^{15} $-\text{NR}^{16}-\text{CO}-\text{R}^{17}$, $-\text{NR}^{16}-\text{SO}_2-\text{R}^{17}$, $-\text{CO}-\text{R}^{18}$ oder $\text{SO}_2-\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$

R^{16} H oder Alkyl,

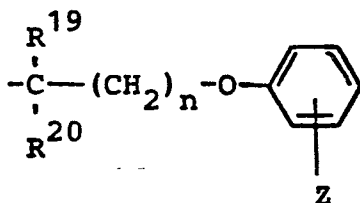
R^{17} Alkyl, Aralkyl oder Aroxyalkyl,

R^{18} Alkyl, Alkoxy, Aryloxy oder Alkylamino, und

X^3 eine über ein Sauerstoffatom oder ein Stickstoffatom gebundene bei Farbkupplung abspaltbare Gruppe.

5

Ein durch R^5 dargestellter Aroxyalkylrest weist bevorzugt folgende Struktur auf



worin

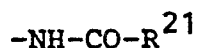
10 R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander für H oder Alkyl stehen,

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und

15 Z für einen oder mehrere, vorzugsweise zwei, Alkylreste mit 1 bis 16 C-Atomen steht, wobei die Summe aller C-Atome in Z und R^{20} mindestens 8 beträgt.

20 Bei Acylaminoresten, wie sie beispielsweise durch R^9 oder Y dargestellt werden, leitet sich der Acylrest ab von einer aliphatischen oder aromatischen Carbon-

oder Sulfonsäure, oder von Carbaminsäure oder einem Kohlen-säurehalbester. So hat R^9 bevorzugt die Struktur



wobei

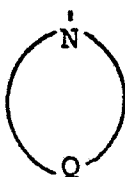
- 5 R^{21} ein diffusionsfestmachender Alkyl- oder Alkoxyrest ist.

Ein durch R^9 dargestellter Cycloimidorest ist beispielsweise ein Phthalimido-, Tetrahydrophthalimido- oder Succinimidorest, der mit einer diffusionsfestmachenden
10 aliphatischen Gruppe substituiert ist.

Ein durch R^{17} dargestellter Aroxyalkylrest weist bevorzugt eine Struktur auf, wie sie für R^5 definiert worden ist.

- Die durch x^1 , x^2 bzw. x^3 dargestellten bei Farbkupplung
15 abspaltbaren Gruppen sind insbesondere solche, die den jeweiligen Kupplern, die Eigenschaften von 2-Äquivalentkupplern verleihen. Es kann sich hierbei um verschiedene Molekülreste handeln, einschließlich solcher Reste, die
20 nach Freisetzung aus dem Kupplermolekül eine fotografische Wirkung entfalten. Beispiele hierfür sind Aryloxy-, Sulfoamido- oder heterocyclische Reste, die beispielsweise über ein Ringstickstoffatom an die Kupplungsstelle des Kupplers gebunden sind. Bei den Resten,

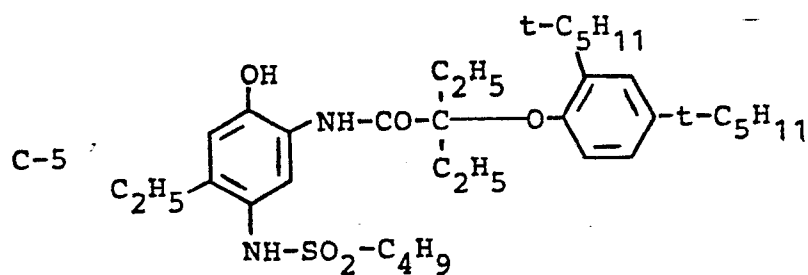
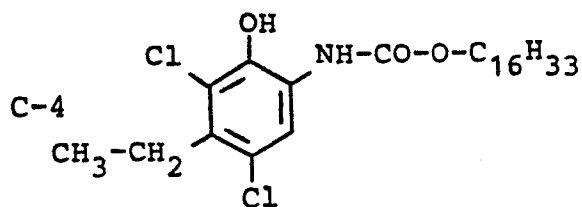
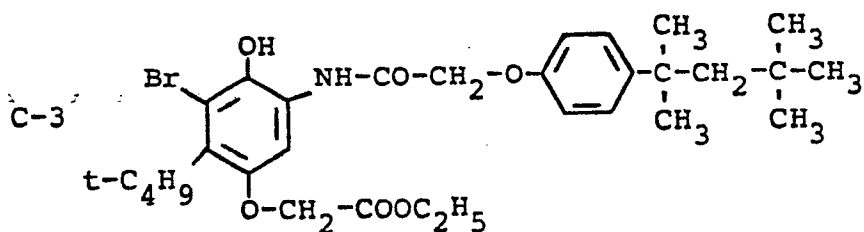
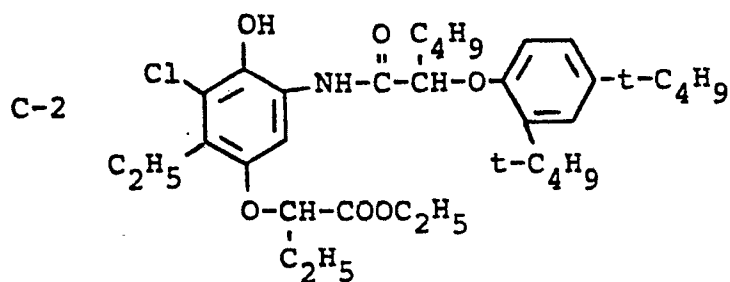
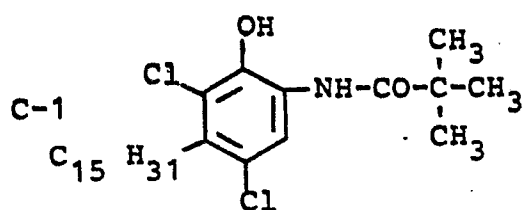
die nach Freisetzung aus dem Kupplermolekül eine fotografische Wirkung entfalten, kann es sich beispielsweise um die Reste von Entwicklungsinhibitoren handeln, die direkt oder über ein zeitsteuerndes Zwischenglied an
5 die Kupplungsstelle des Kupplers gebunden sind. X^3 bedeutet vorzugsweise eine Gruppe der Formel

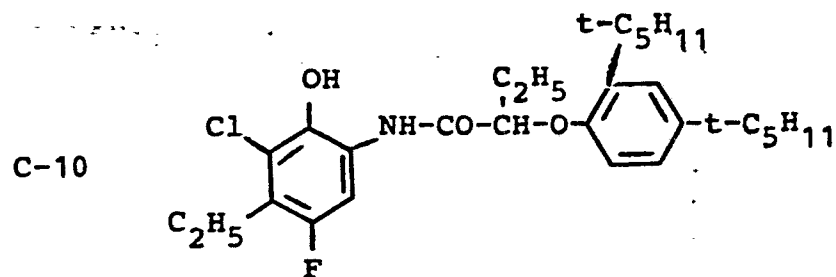
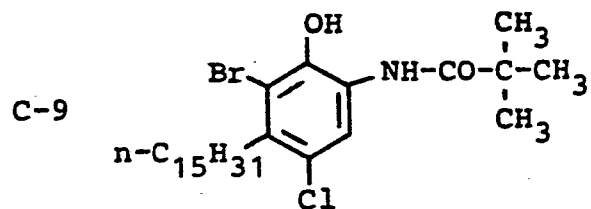
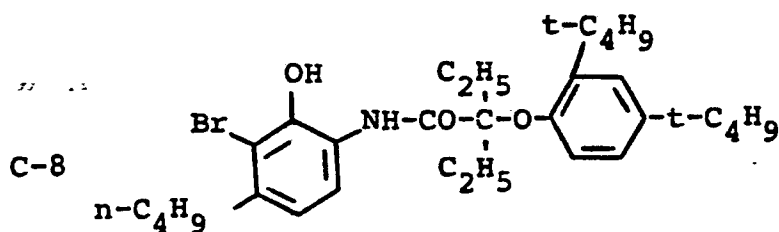
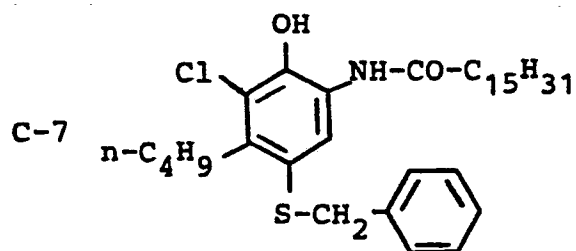
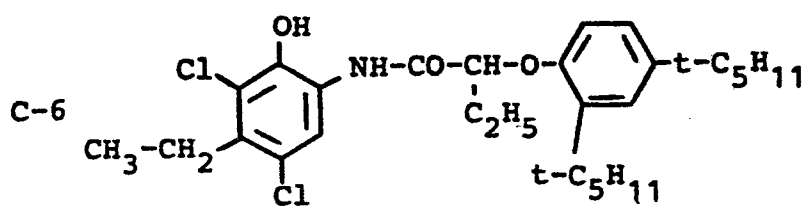


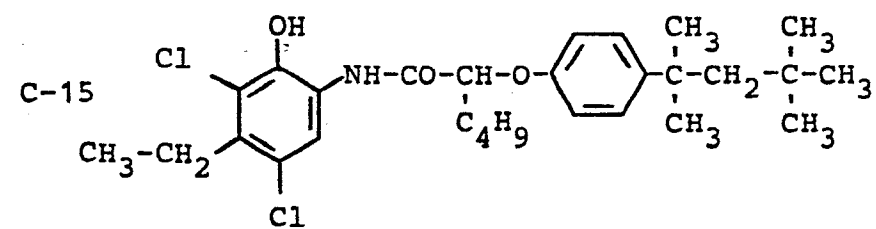
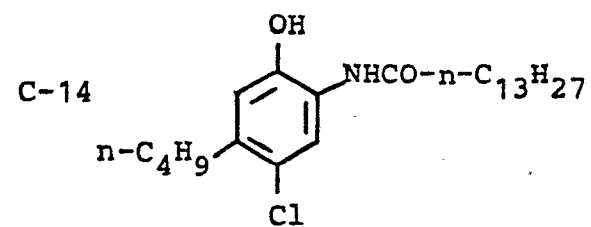
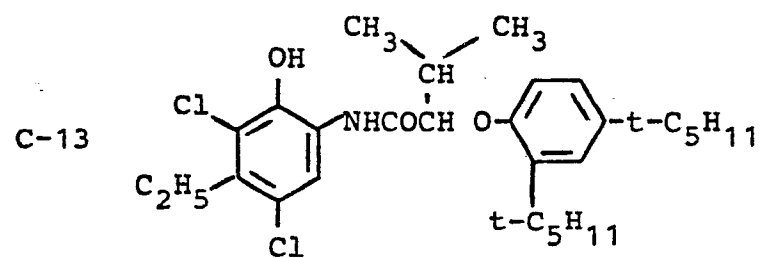
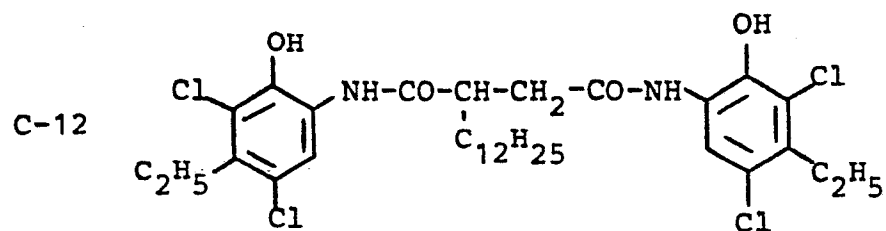
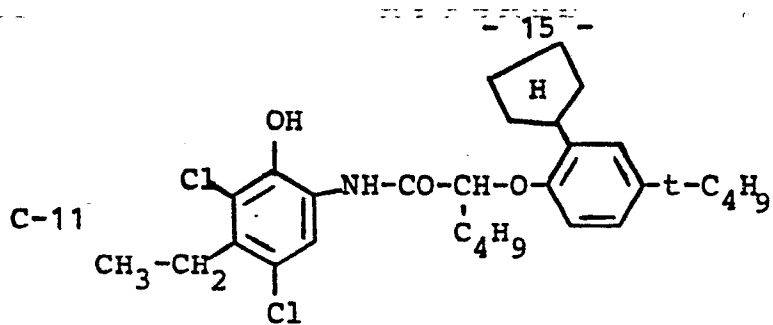
wobei

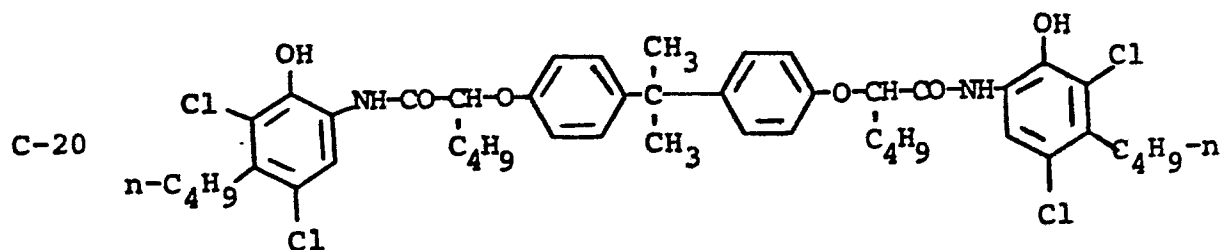
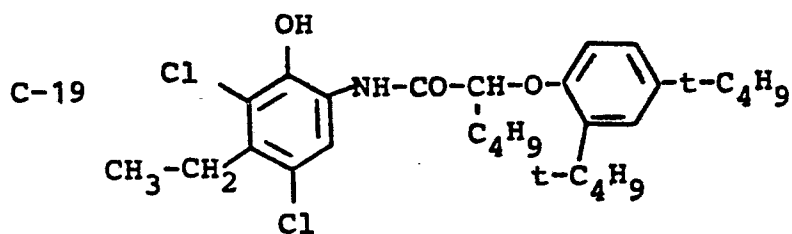
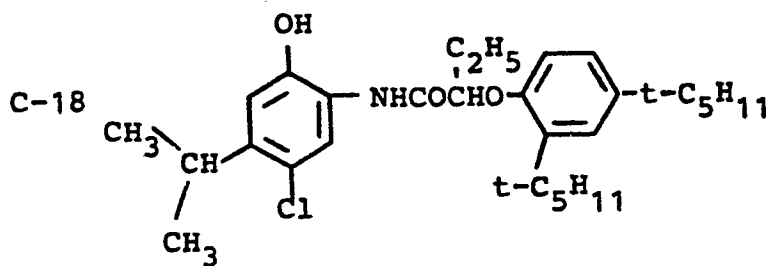
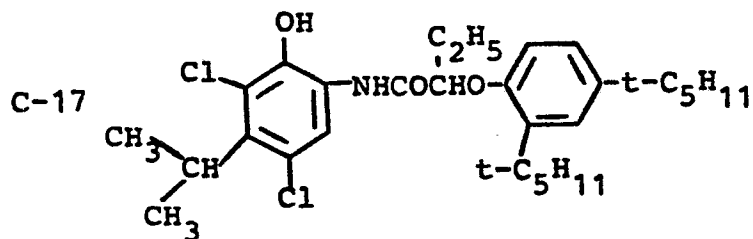
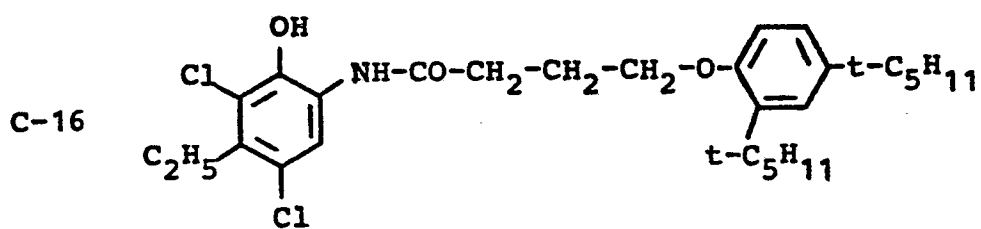
Q für einen Rest zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten Imidazol-, Pyrazol-, Triazol-,
10 Oxazol-, Thiazol- oder Thiadiazolringes steht.

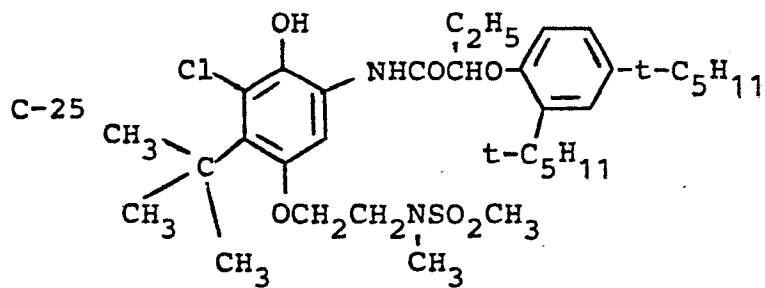
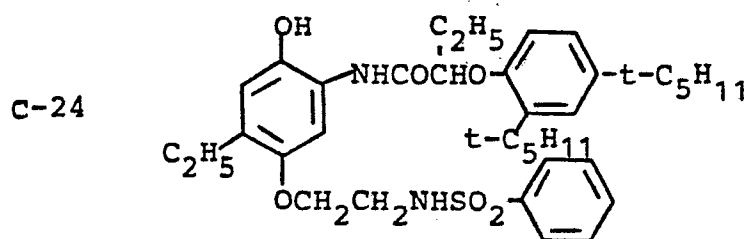
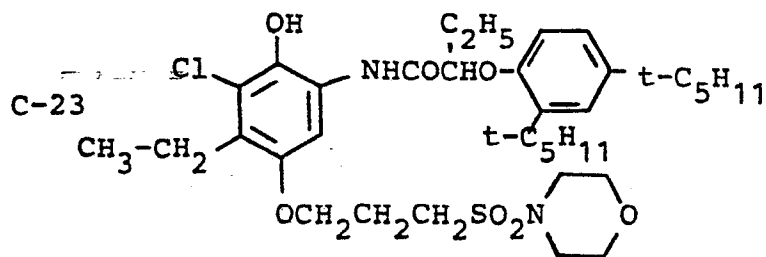
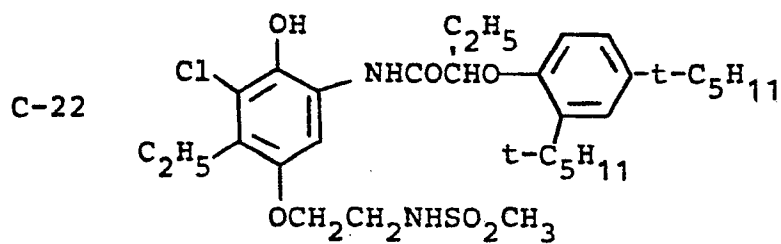
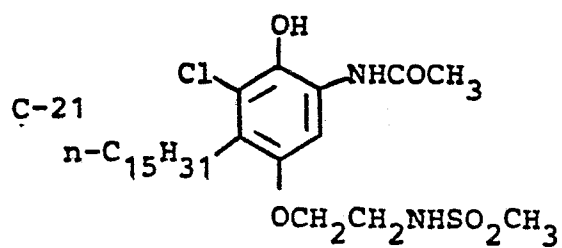
Beispiele für Blaugrünkuppler, die erfindungsgemäß in Kombination mit den entsprechenden Purpurkupplern und Gelbkupplern verwendet werden können, sind im
15 folgenden aufgeführt:



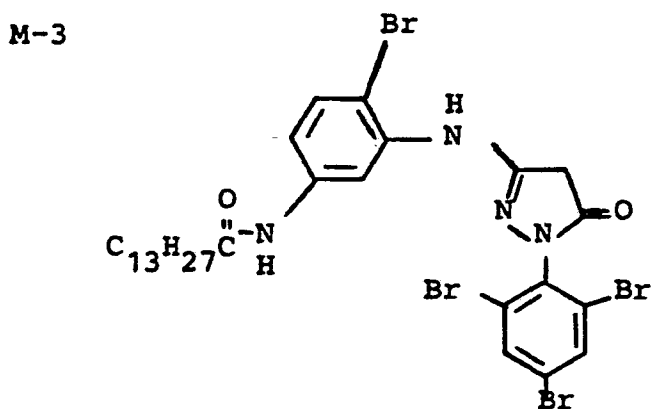
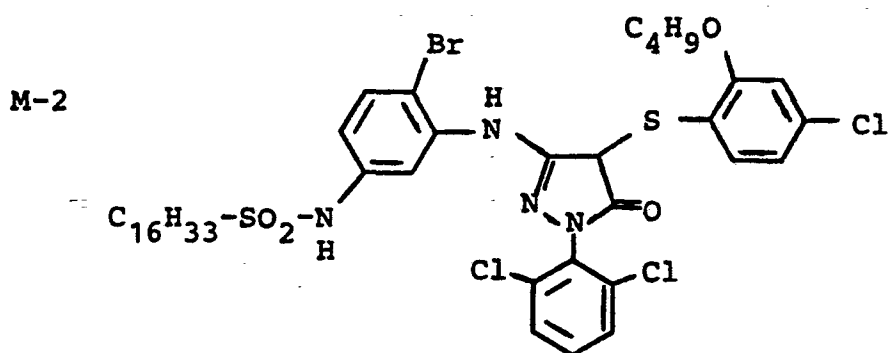
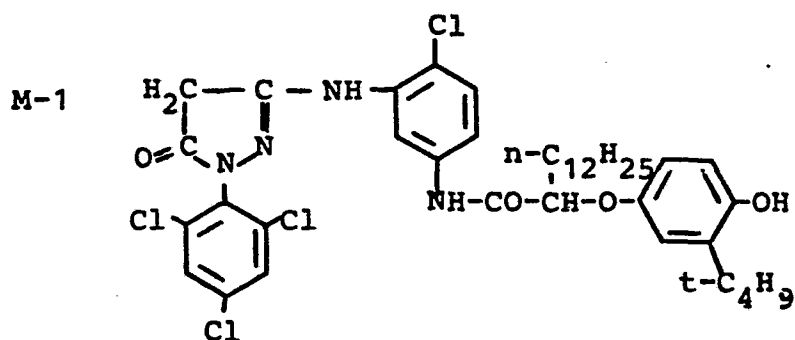




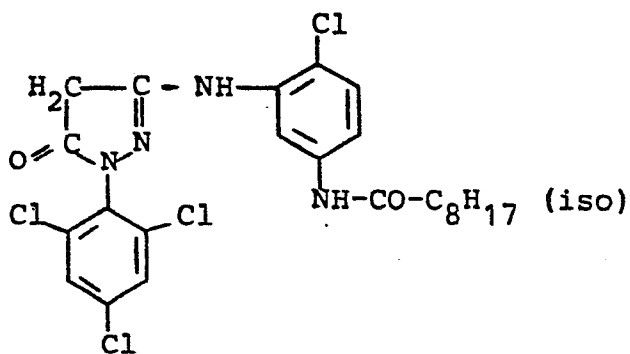




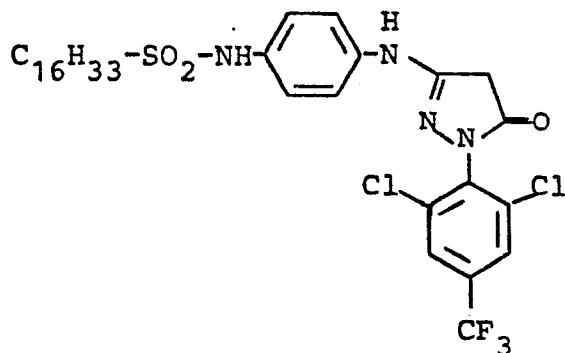
Beispiele für Purpurkuppler, die erfindungsgemäß in Kombination mit entsprechenden Blaugrünkupplern und Gelbkupplern verwendet werden können, sind im folgenden aufgeführt:



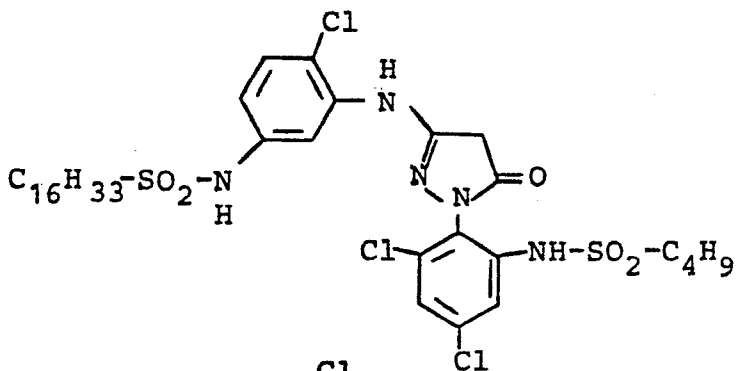
M-4



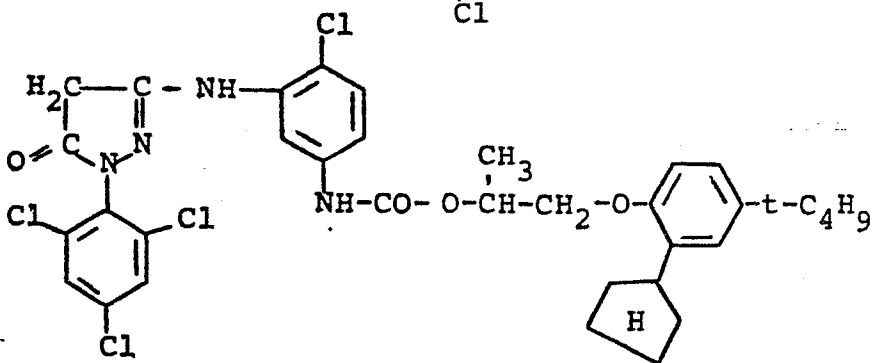
M-5



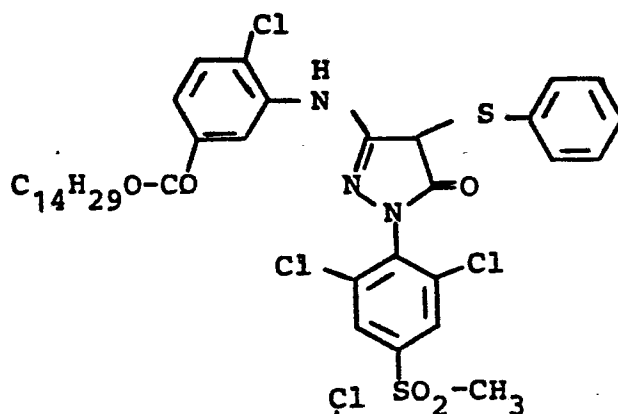
M-6



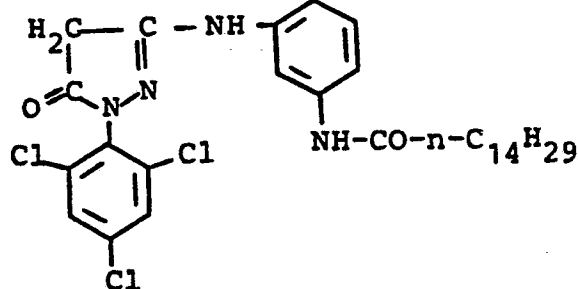
M-7



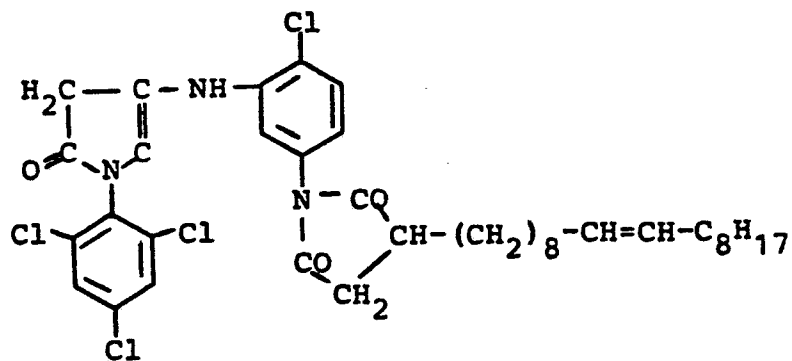
M-8



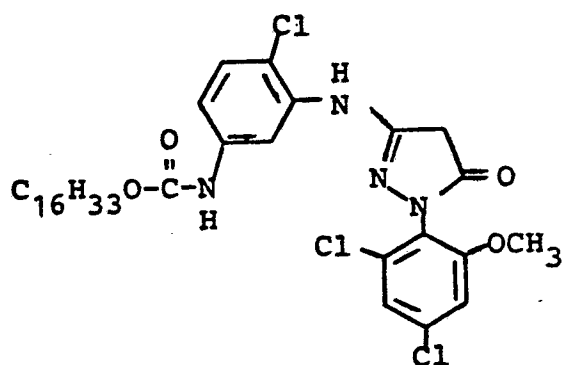
M-9



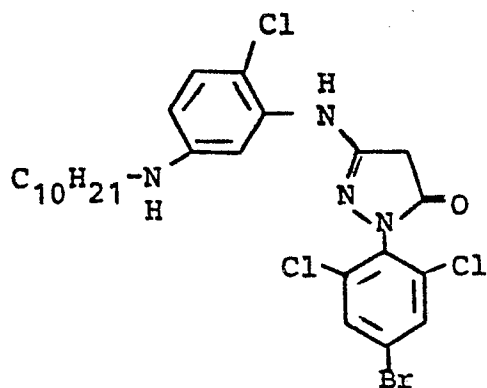
M-10



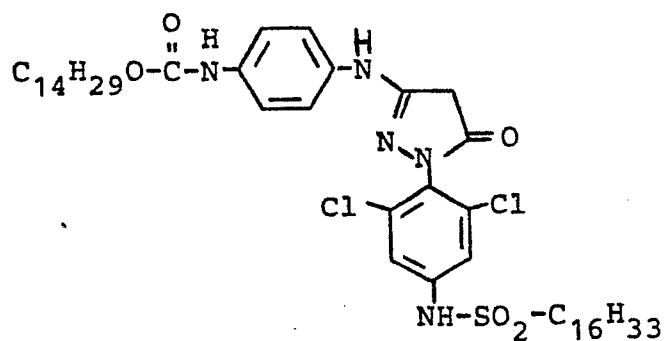
M-11



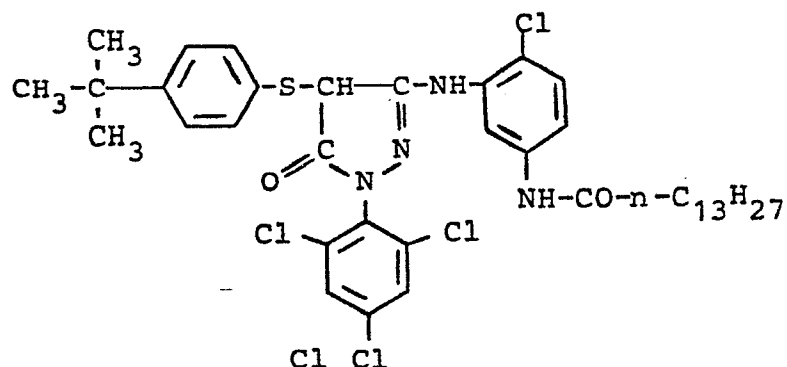
M-12



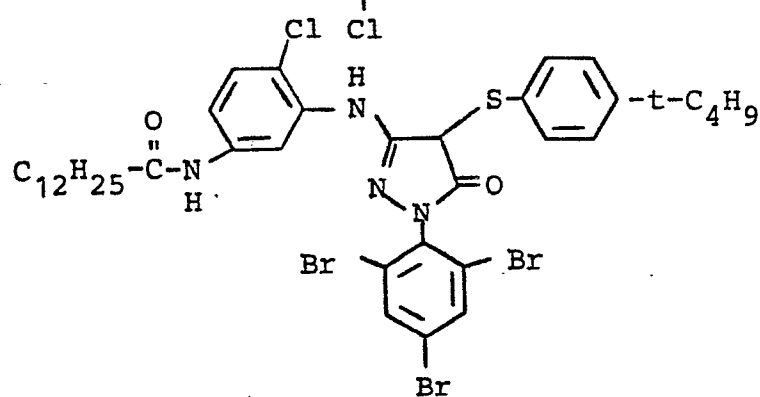
M-13



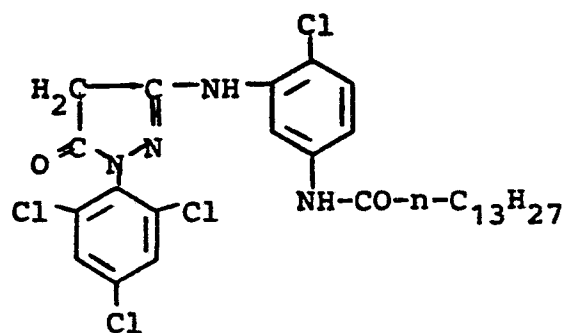
M-14



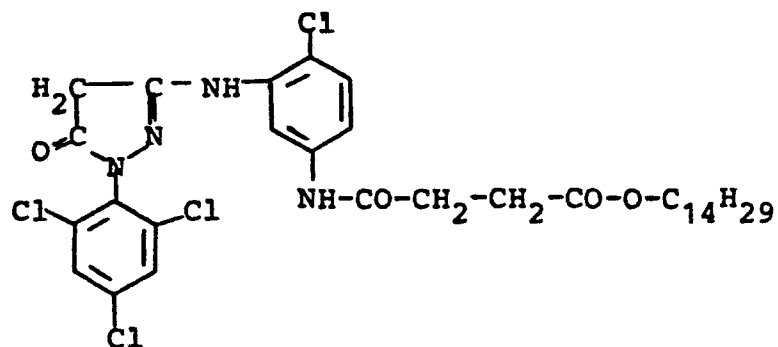
M-15



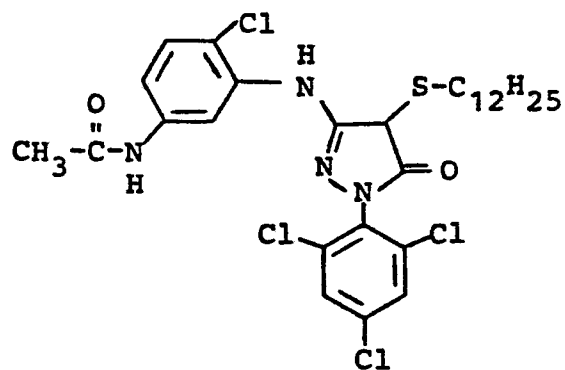
M-16



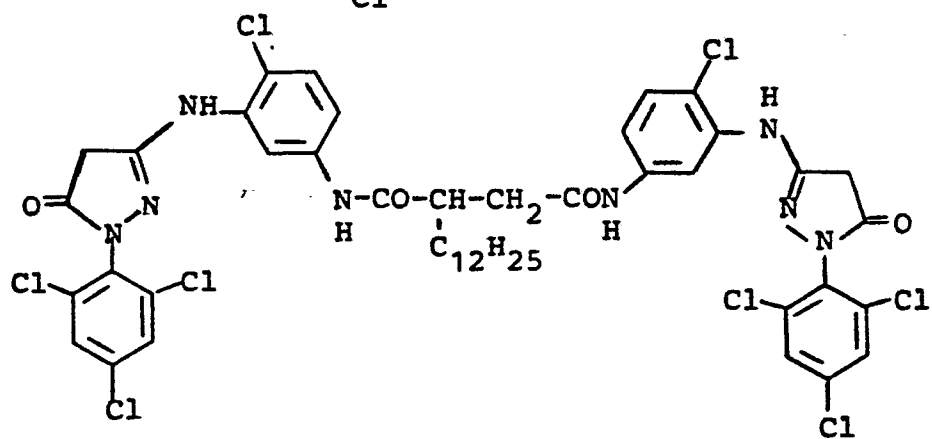
M-17



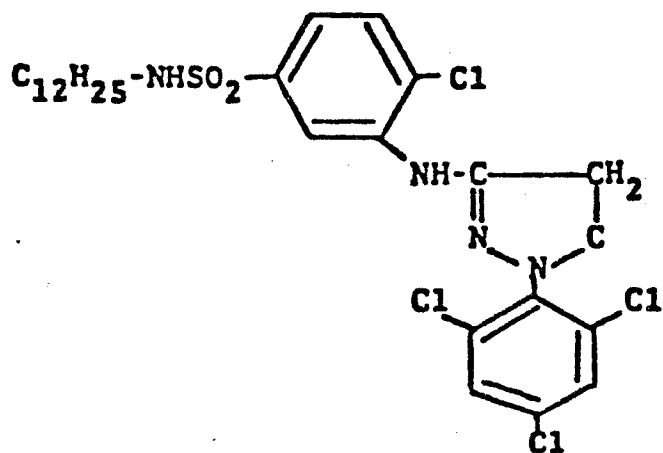
M-18



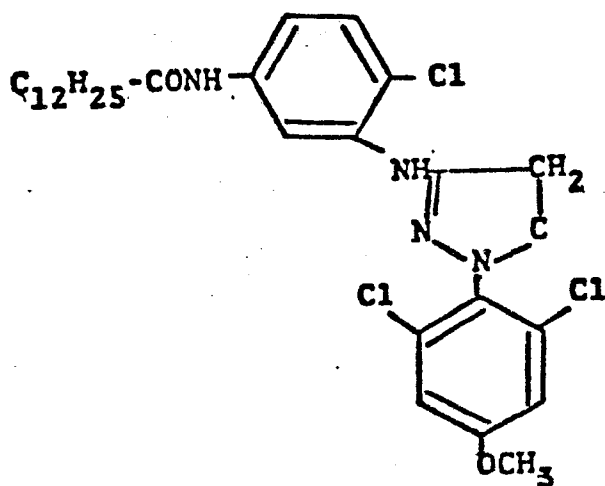
M-19



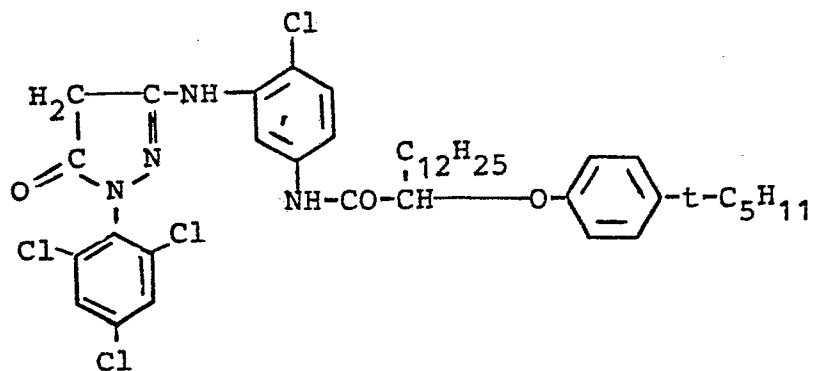
M-20



M-21

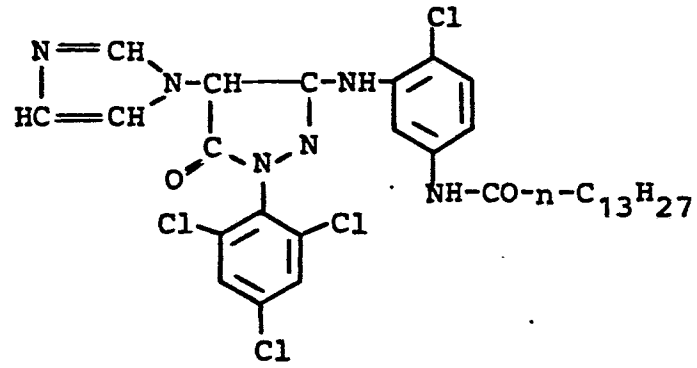


M-22

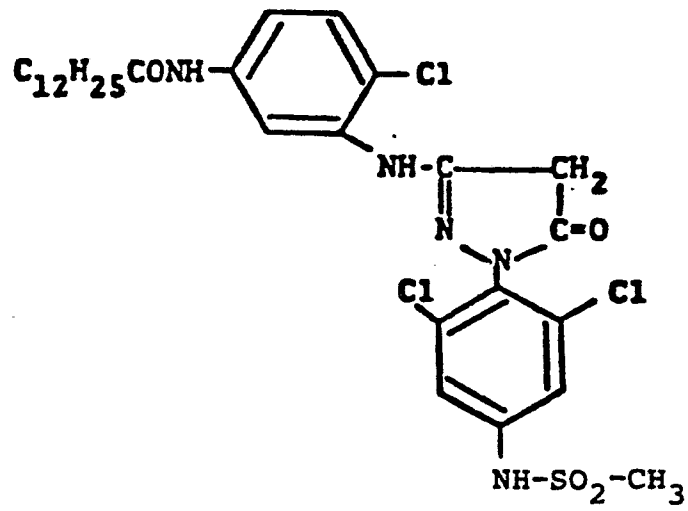


AG 1730

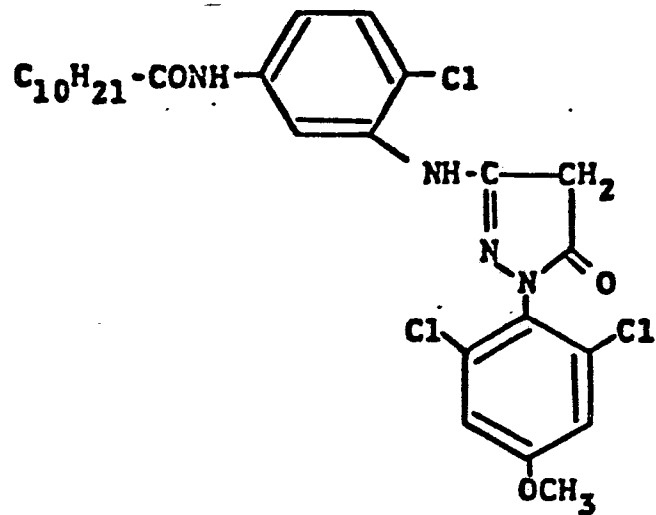
M-23



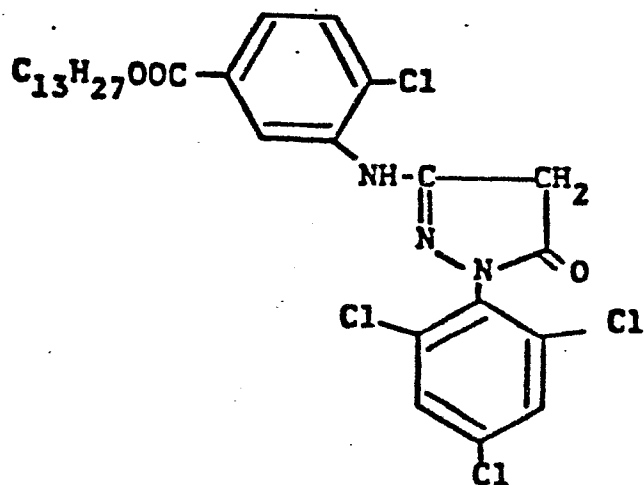
M-24



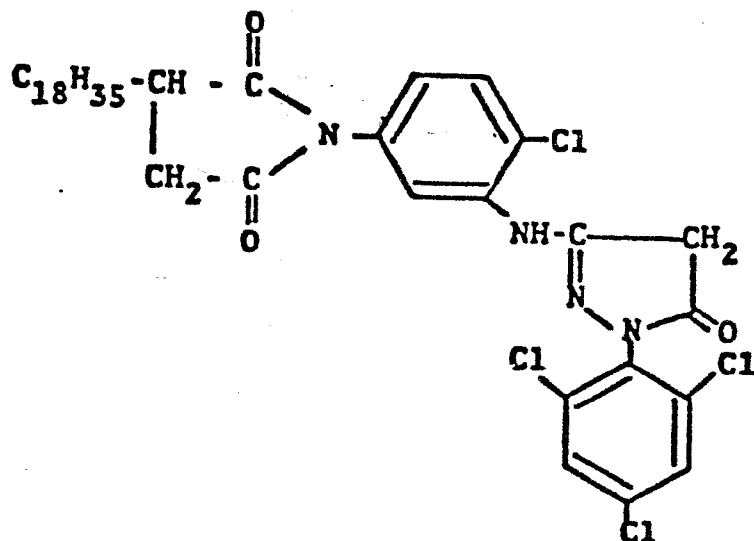
M-25



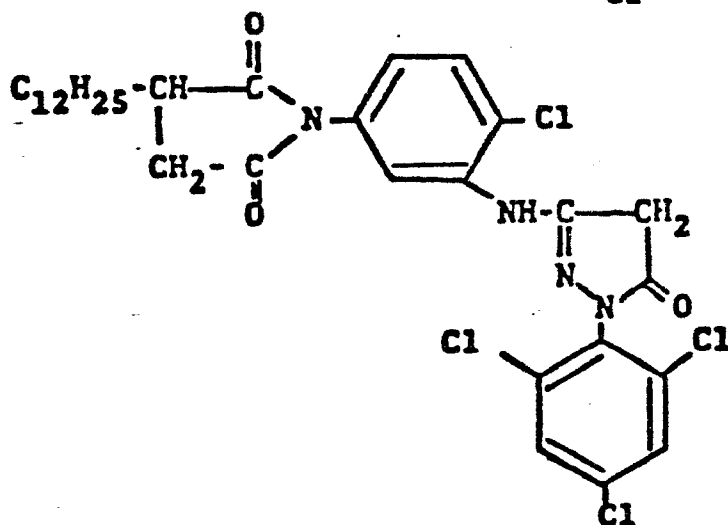
M-26

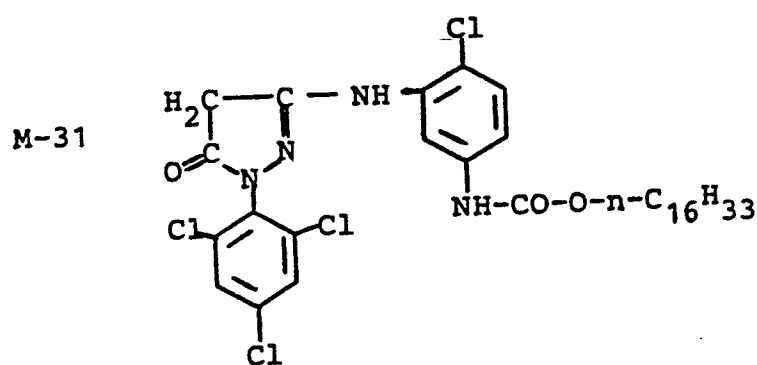
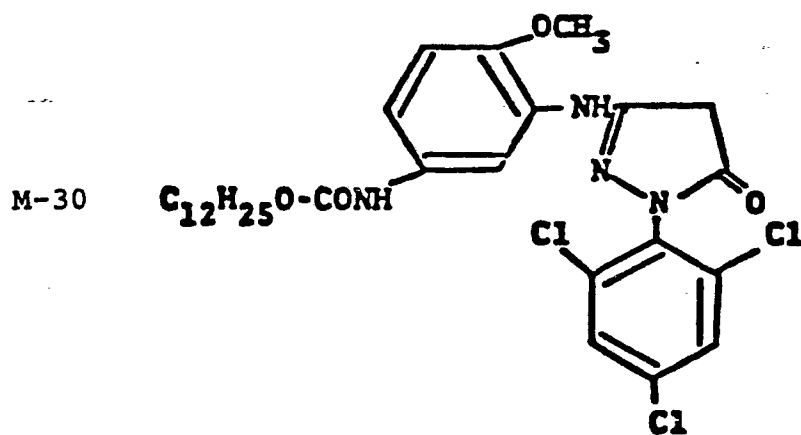
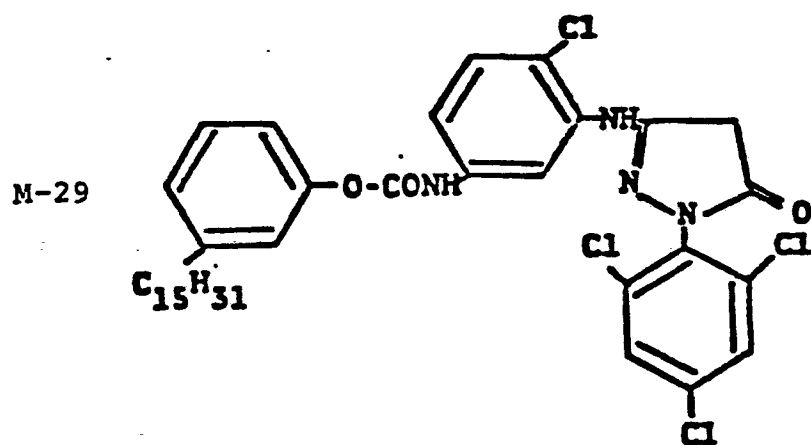


M-27

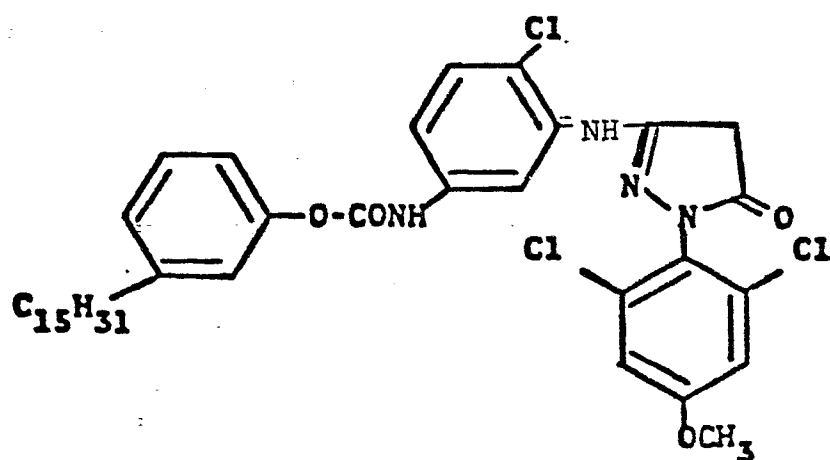


M-28

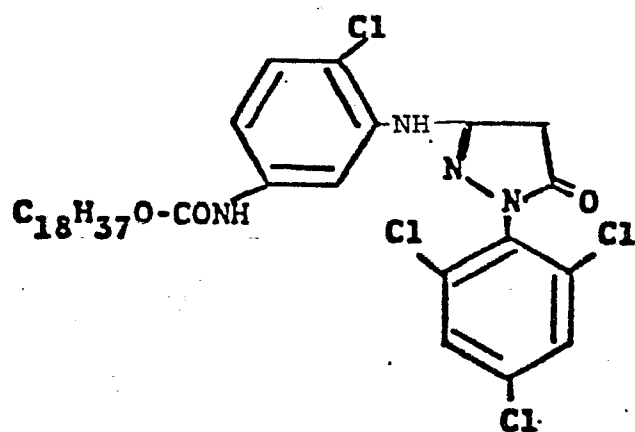




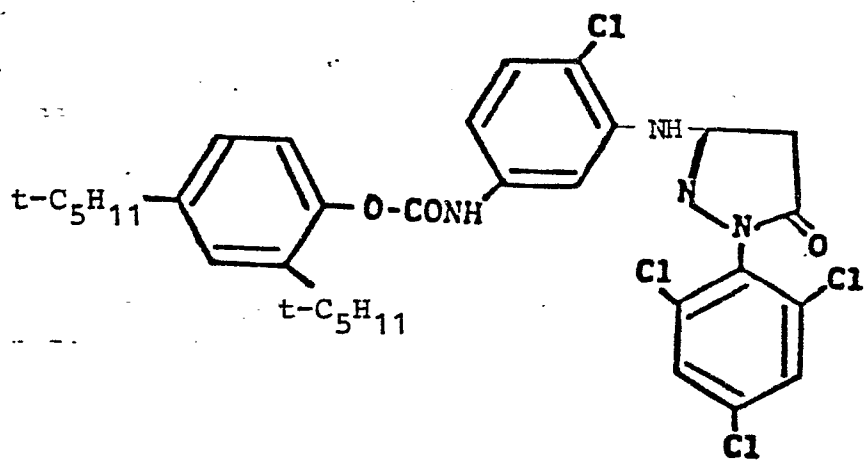
M-32

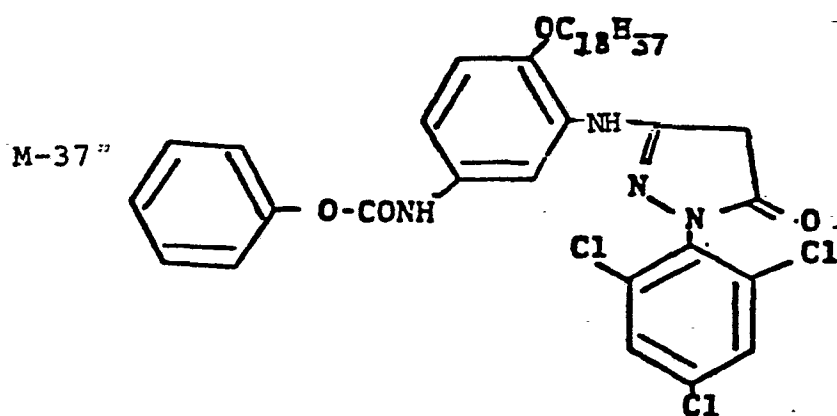
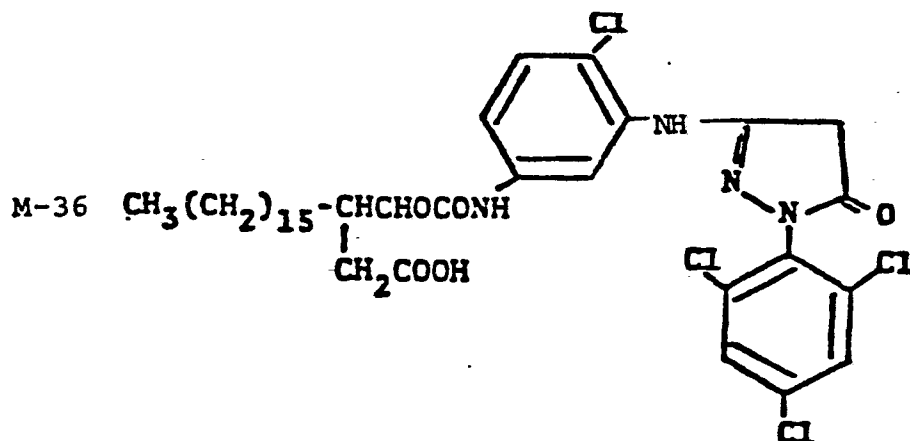
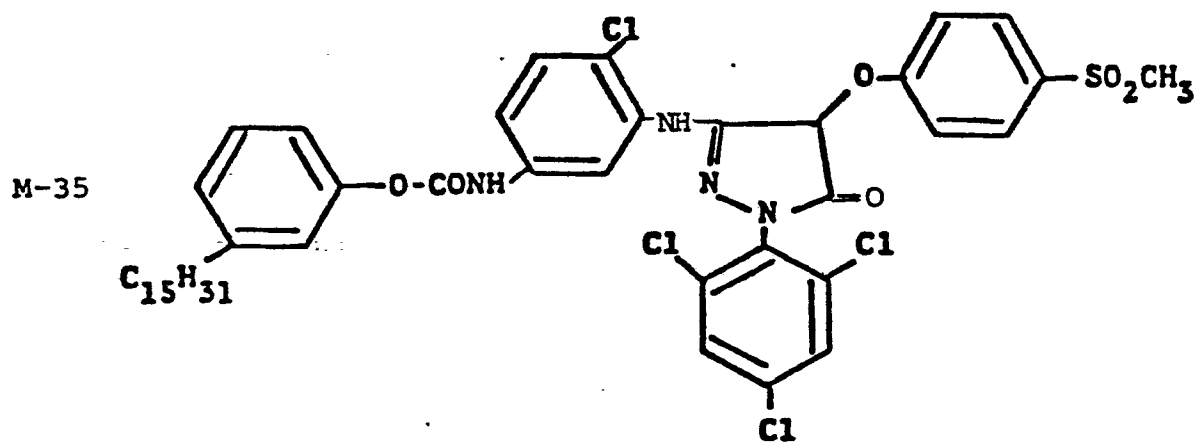


M-33

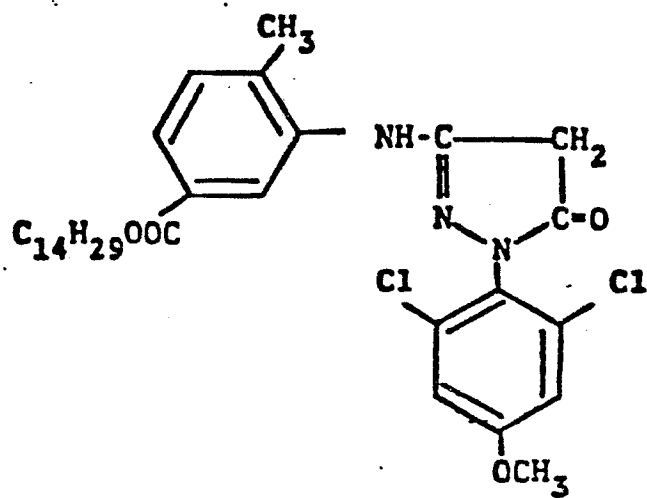


M-34

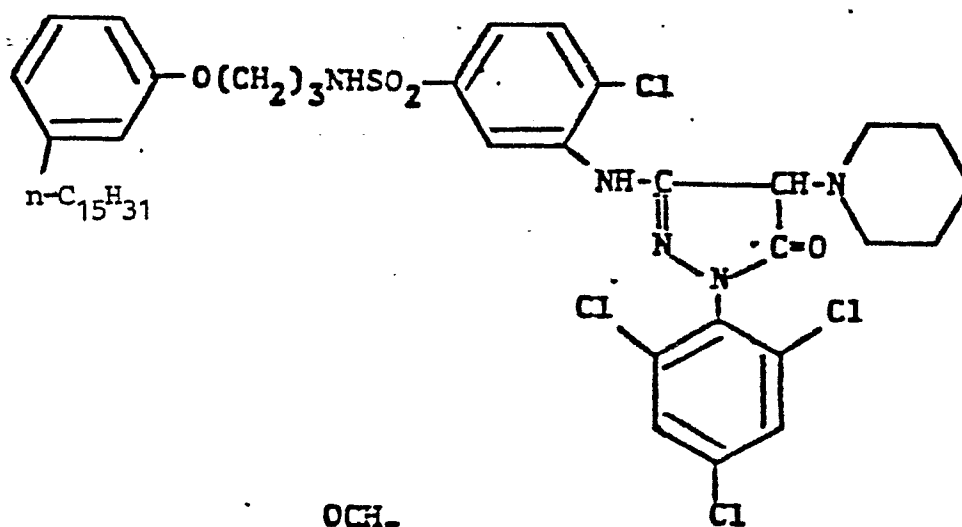




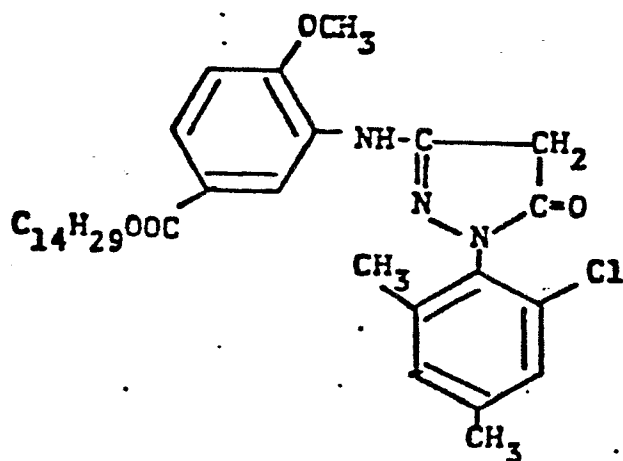
M-38

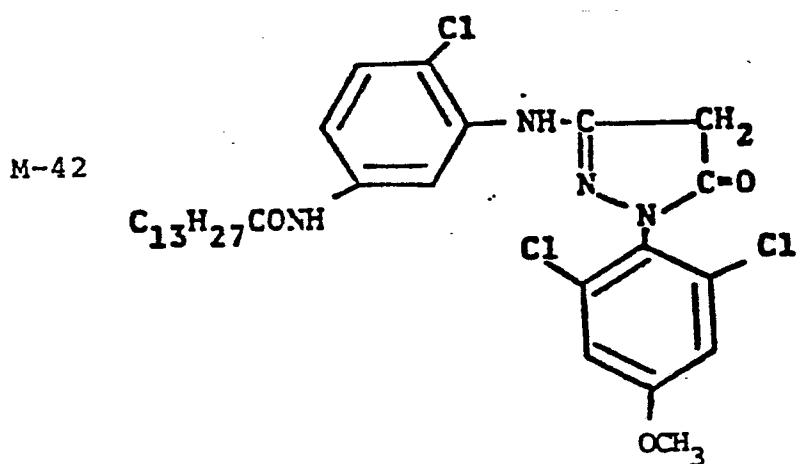
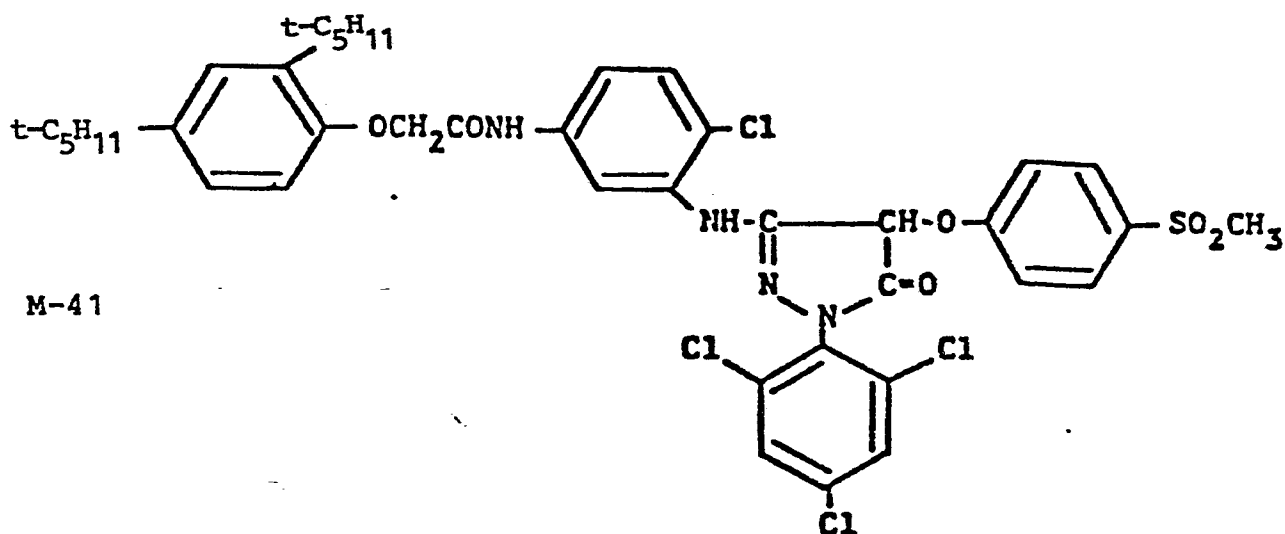


M-39

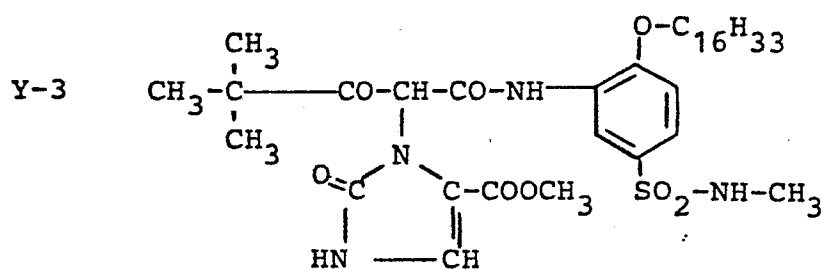
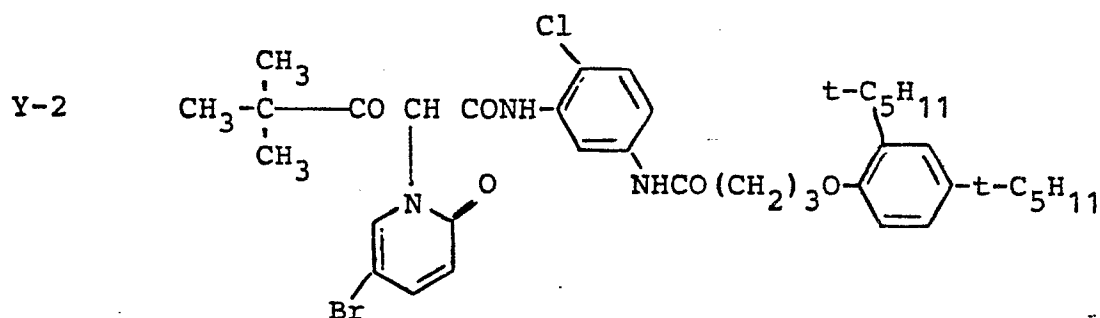
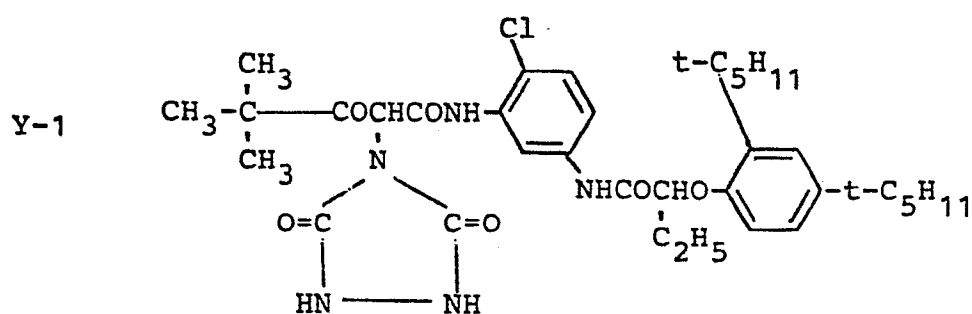


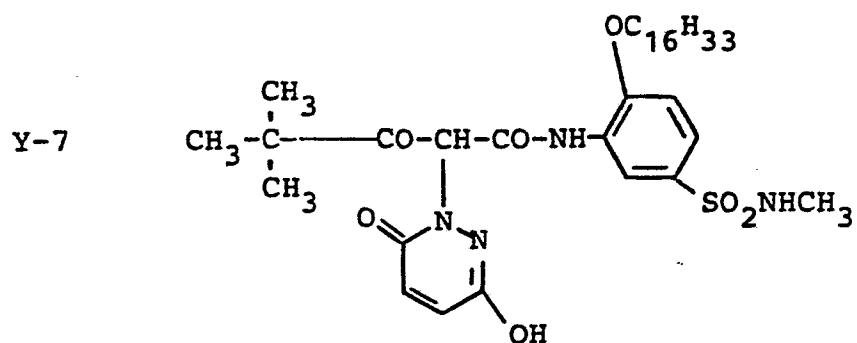
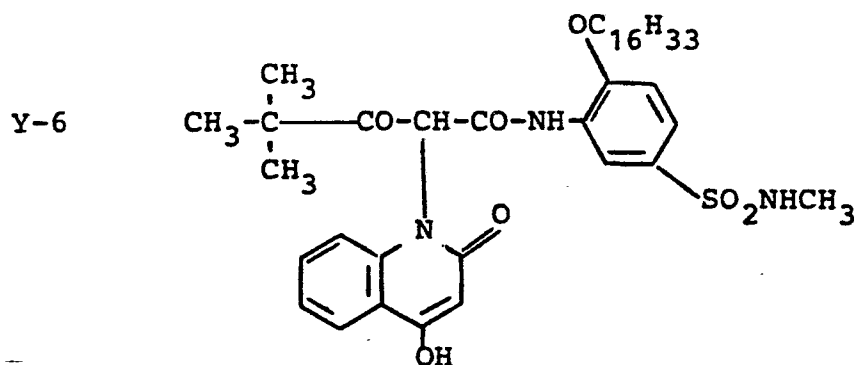
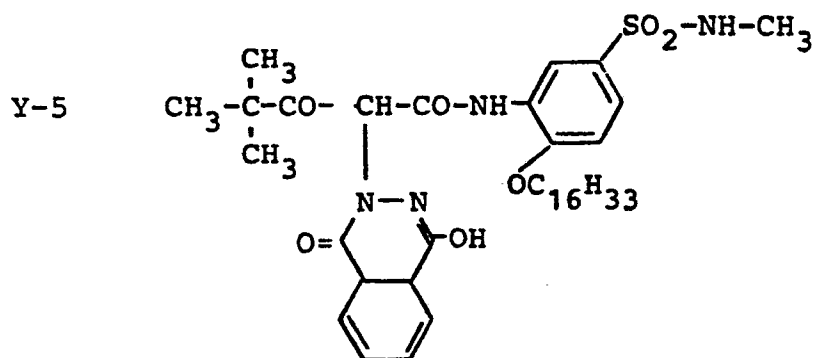
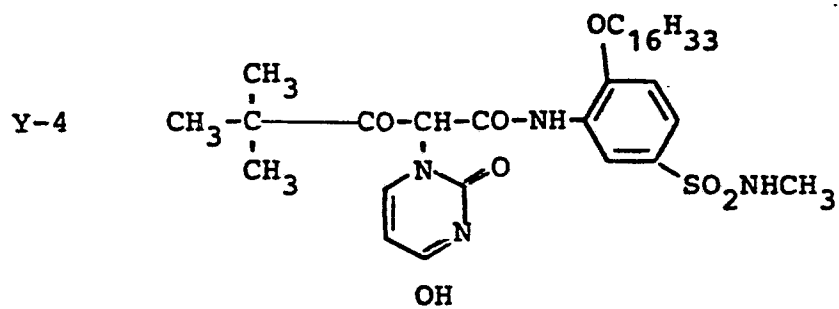
M-40



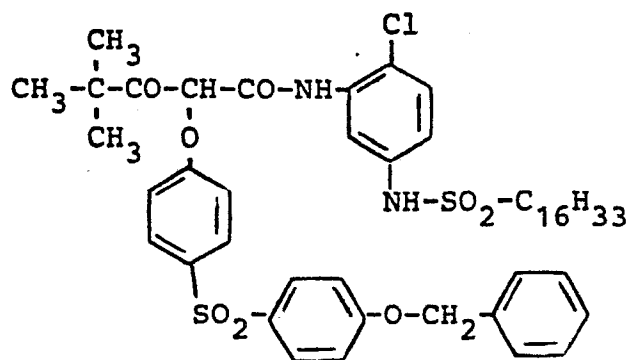


Beispiele für Gelbkuppler, die erfindungsgemäß in Kombination mit entsprechenden Blaugrünkuppler und Purpurkupplern verwendet werden können, sind im folgenden aufgeführt:

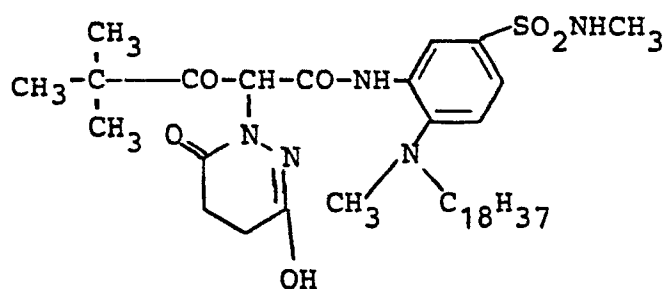




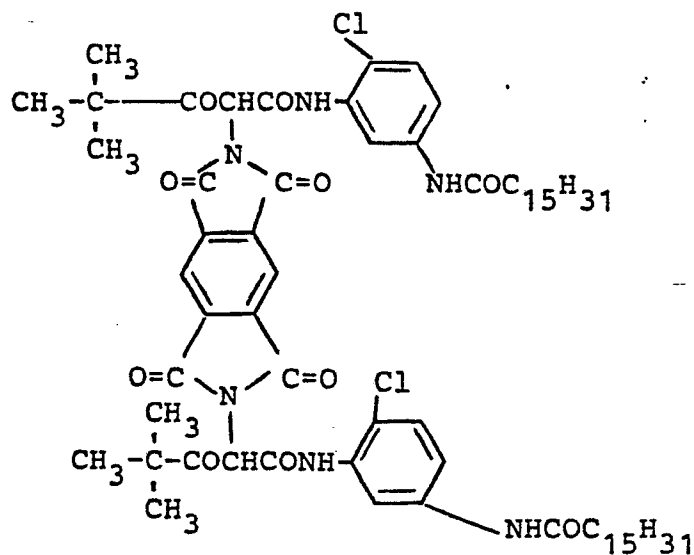
Y-8

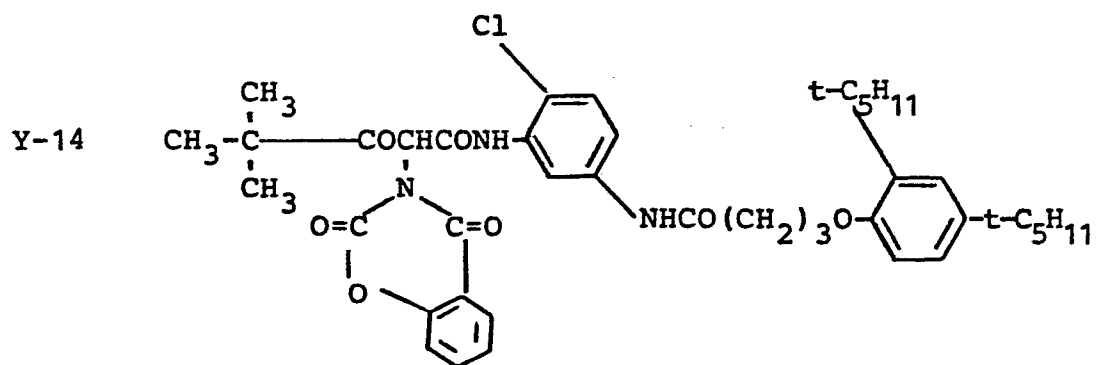
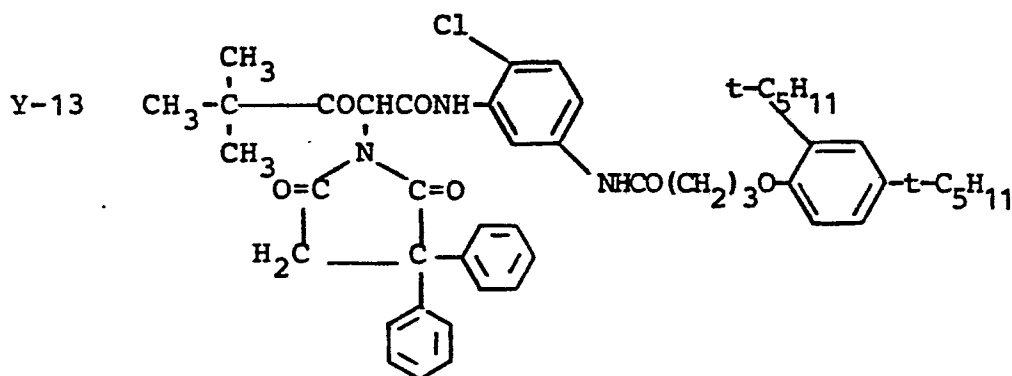
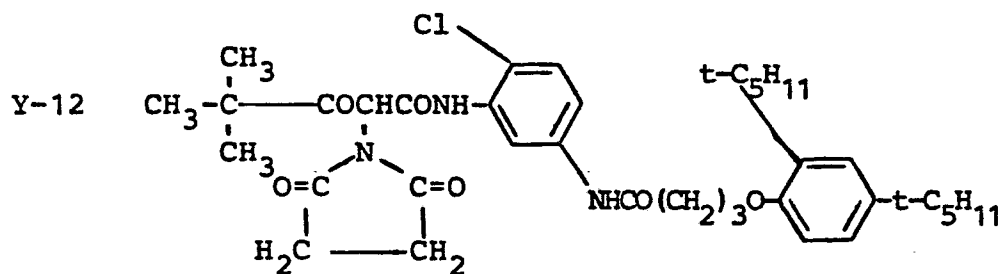
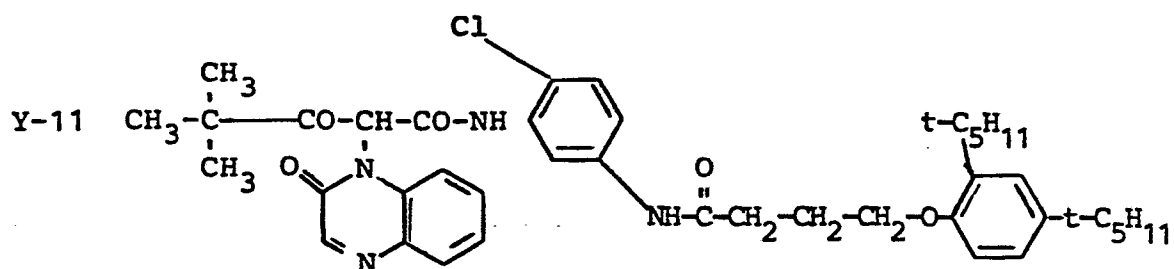


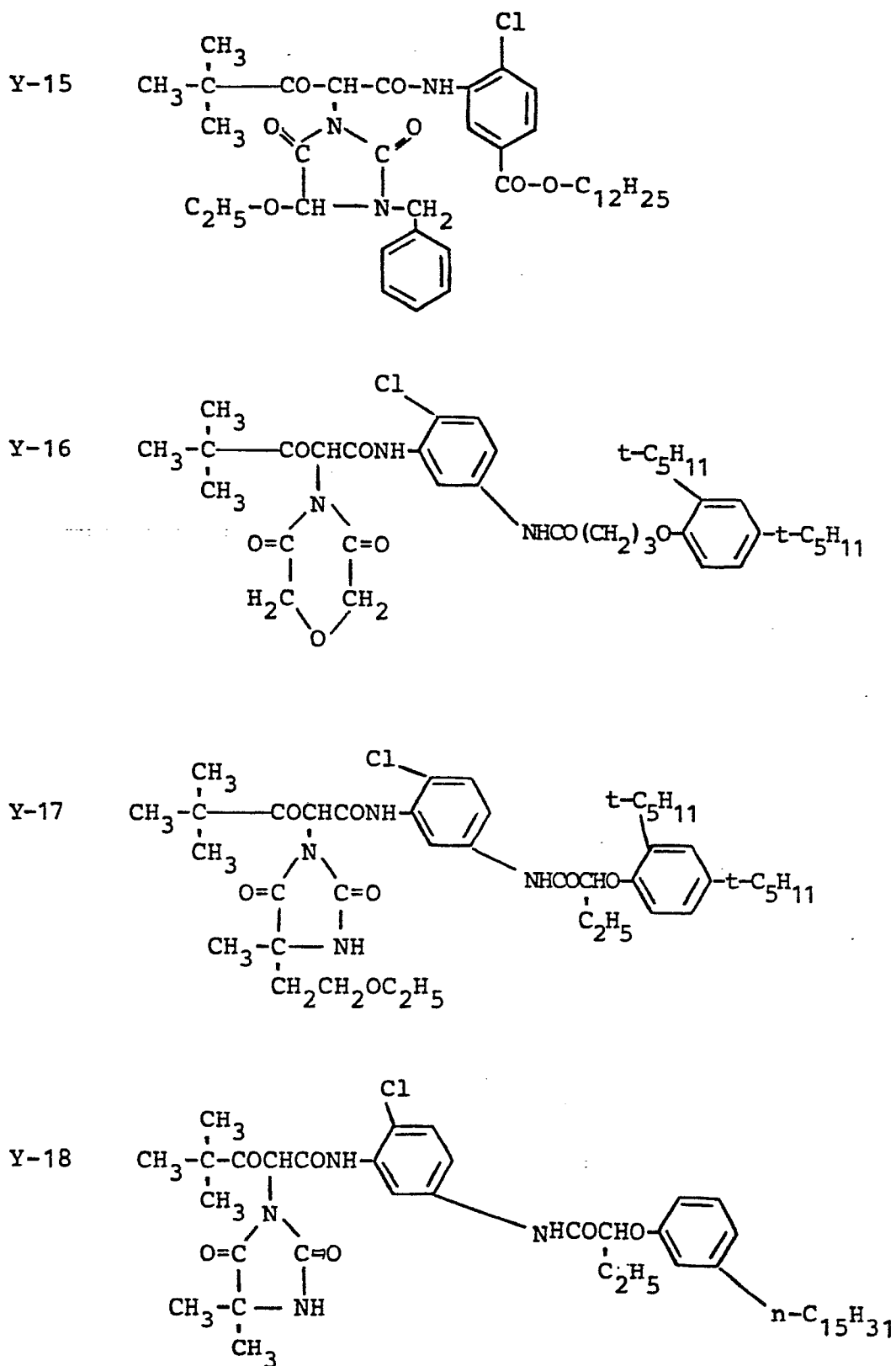
Y-9

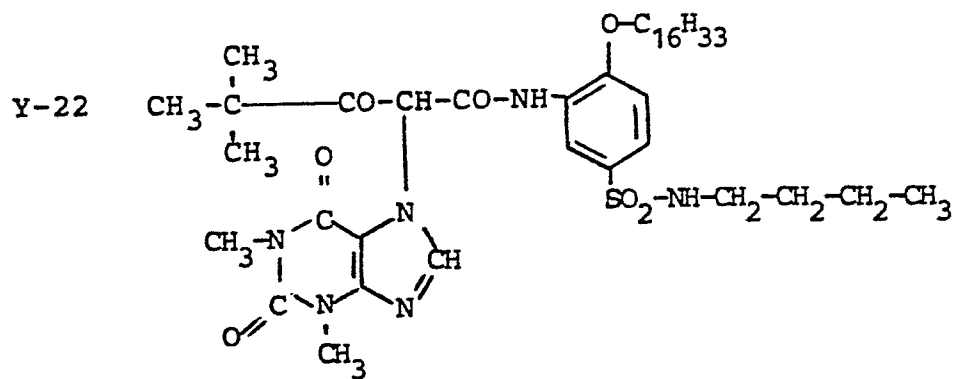
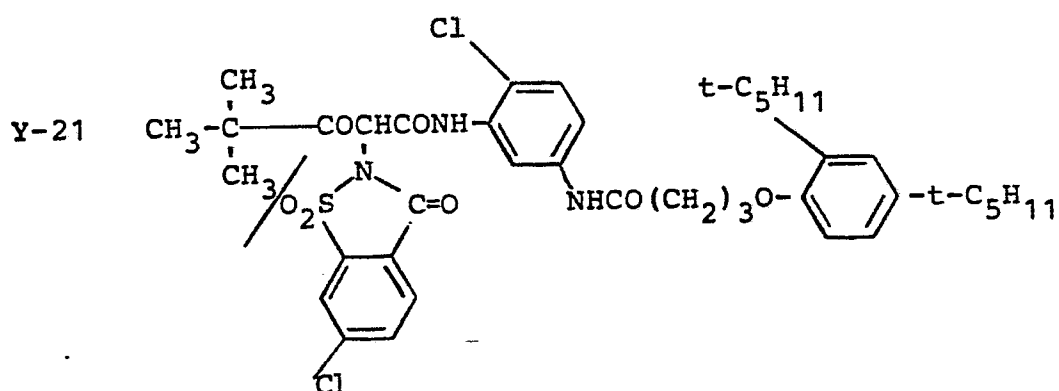
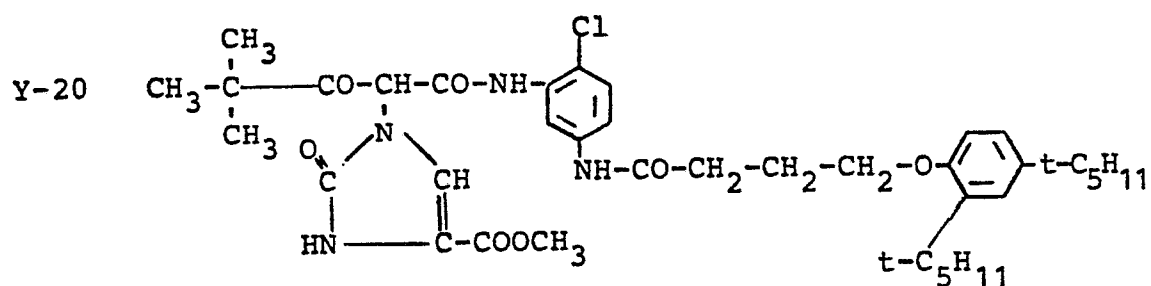
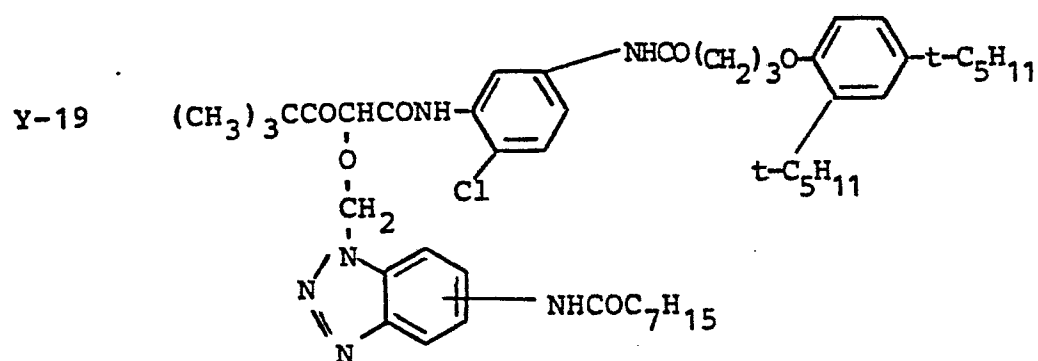


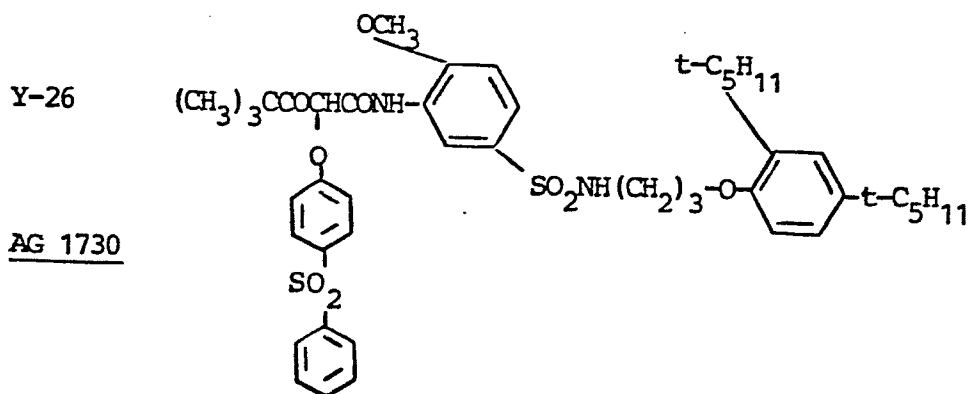
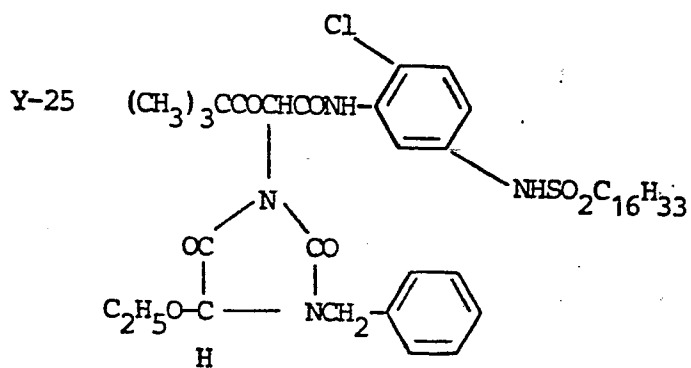
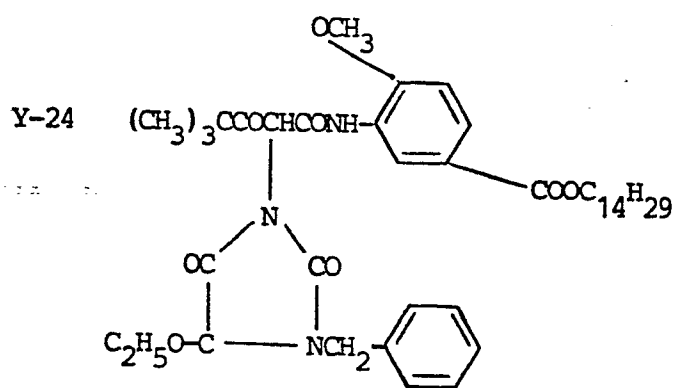
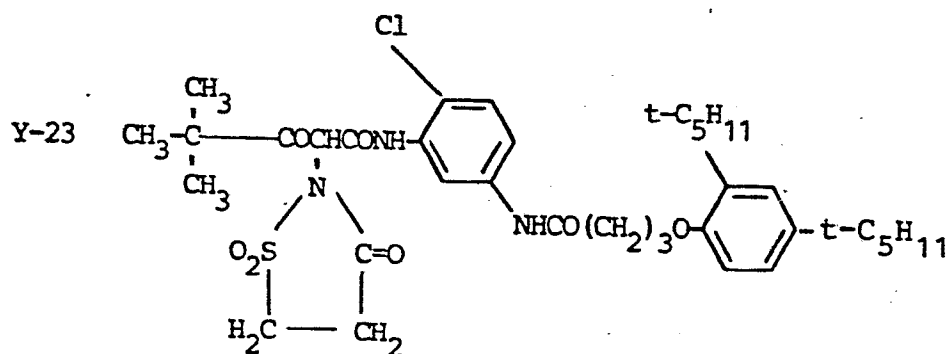
Y-10



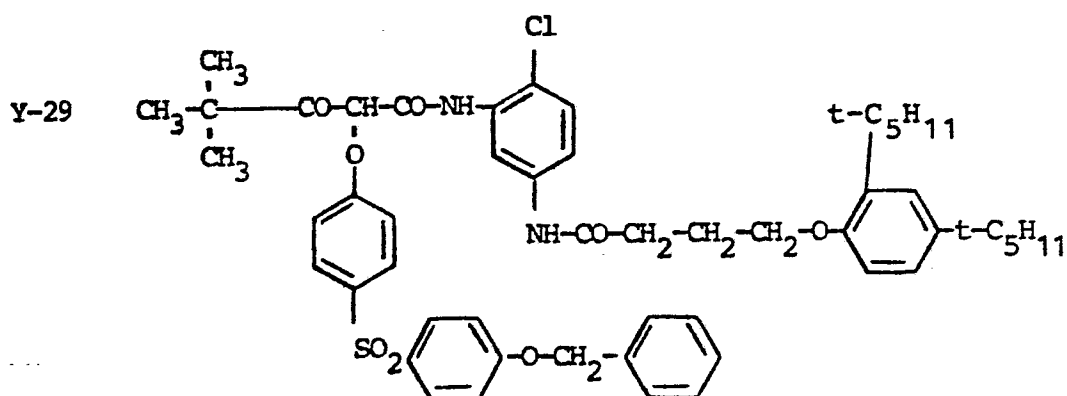
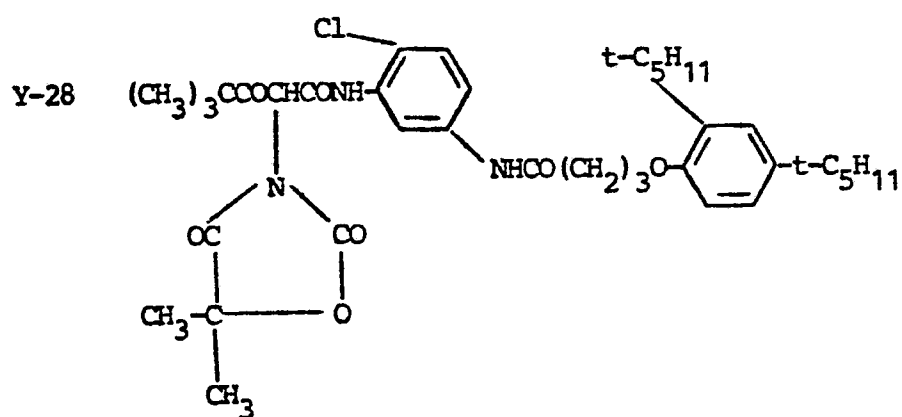
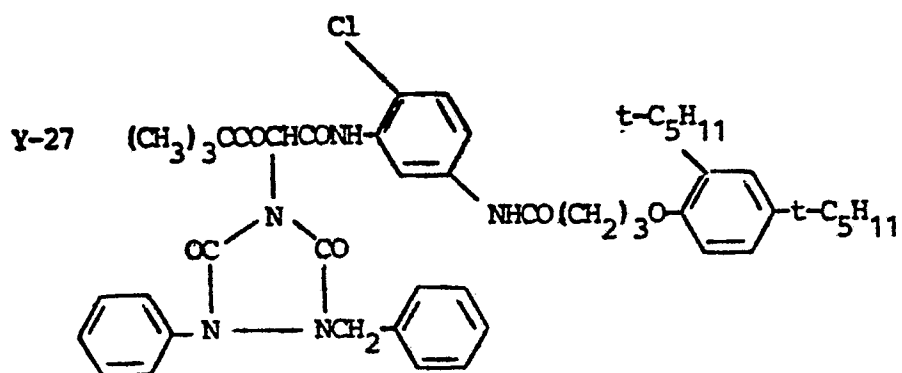


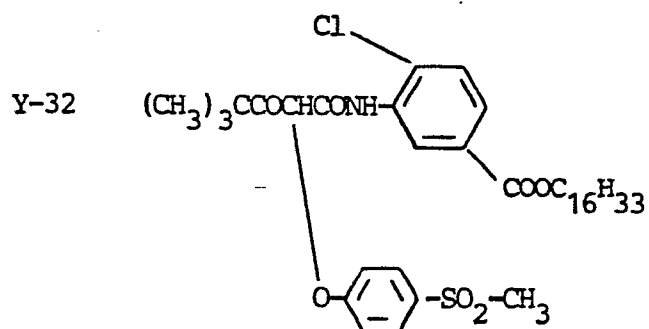
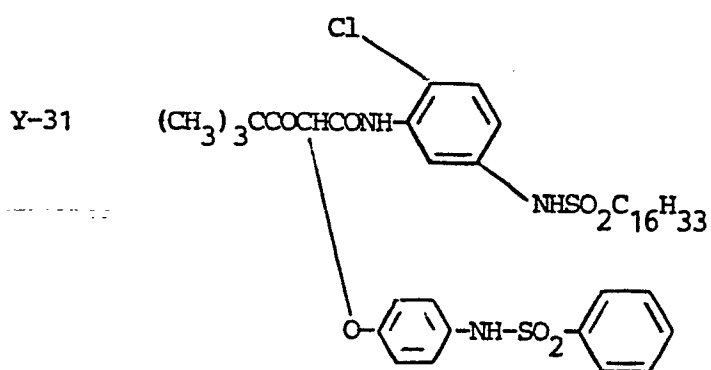
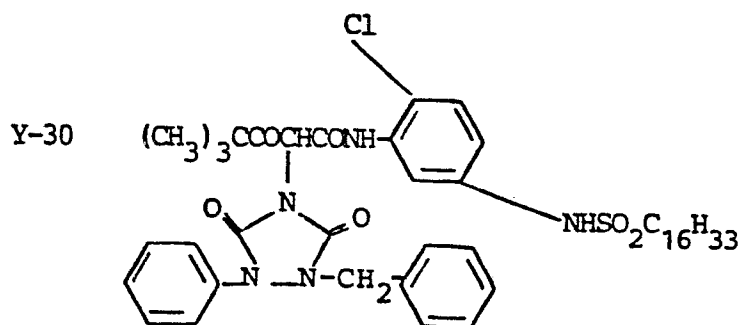


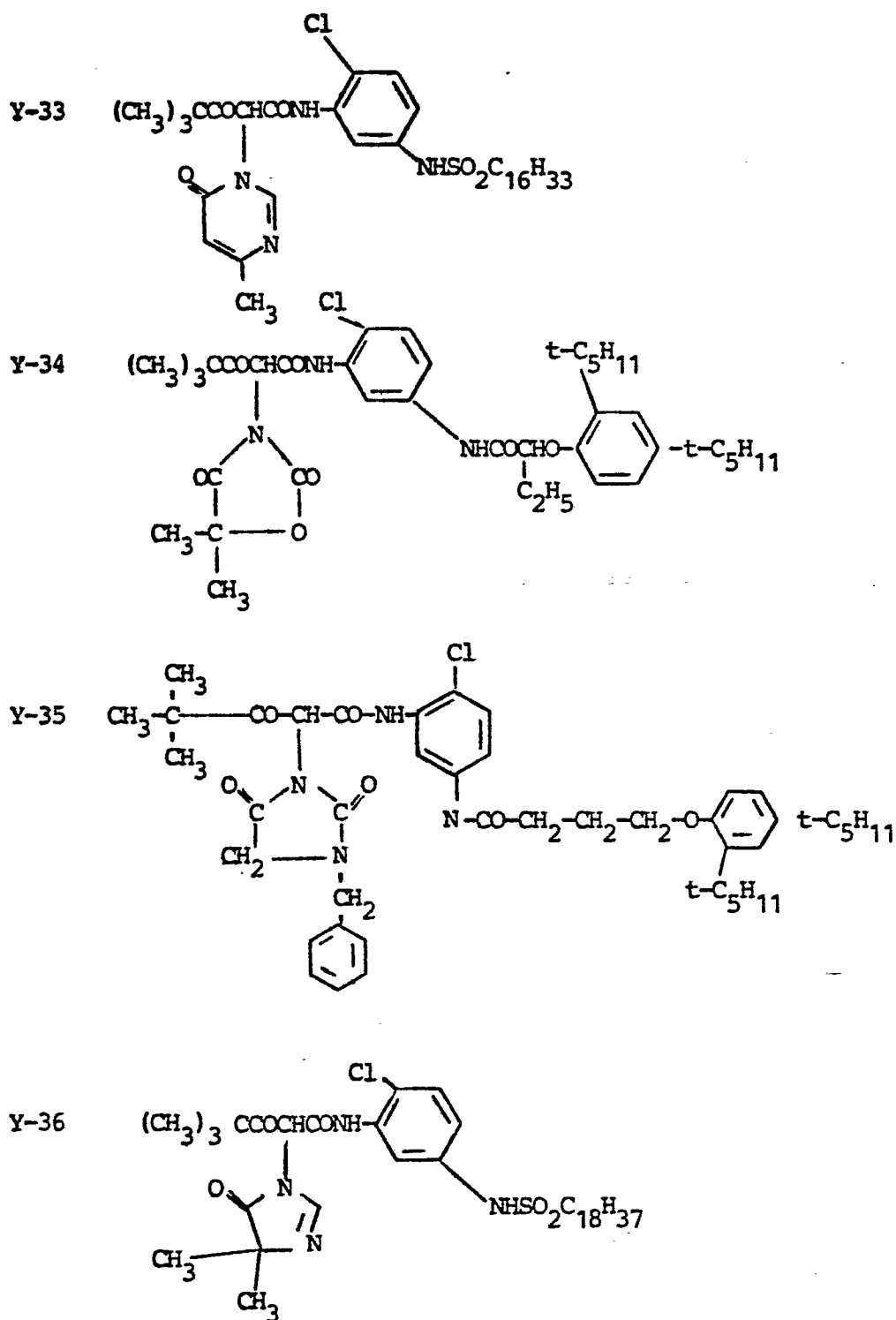


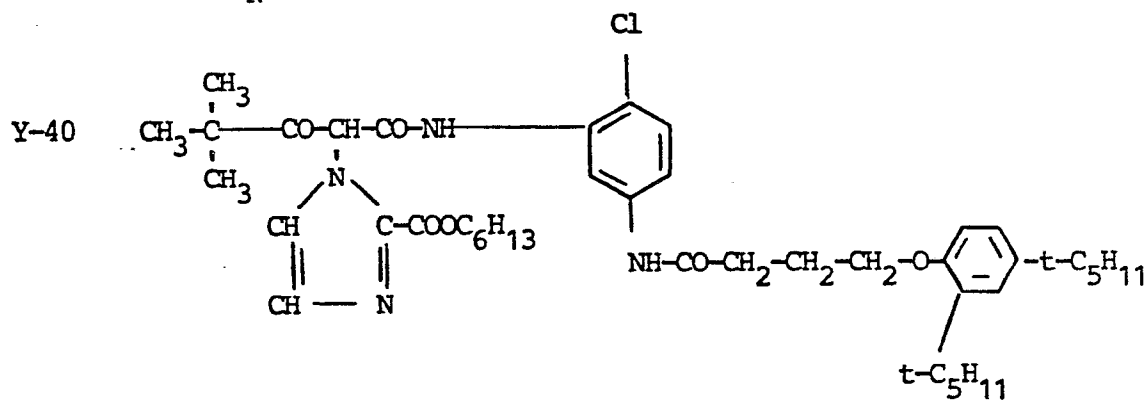
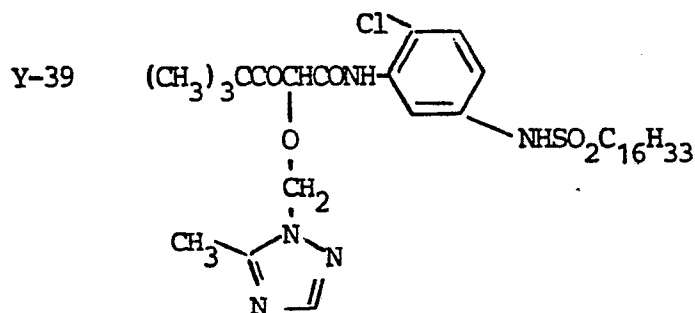
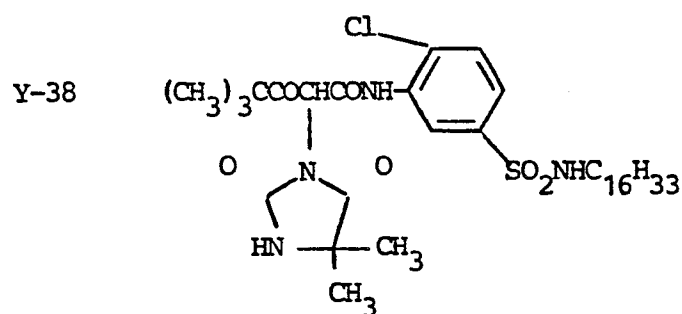
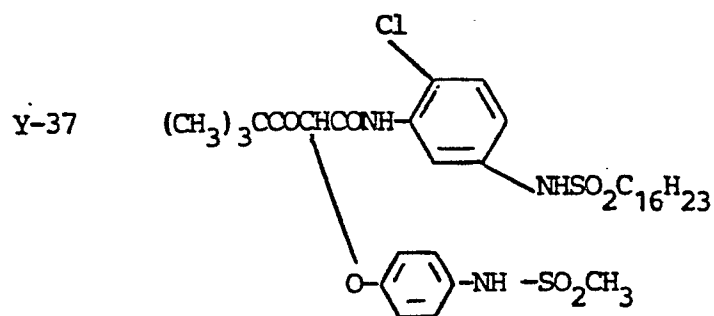


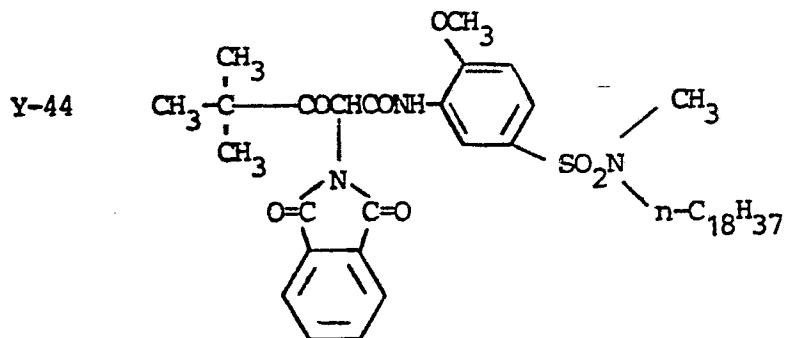
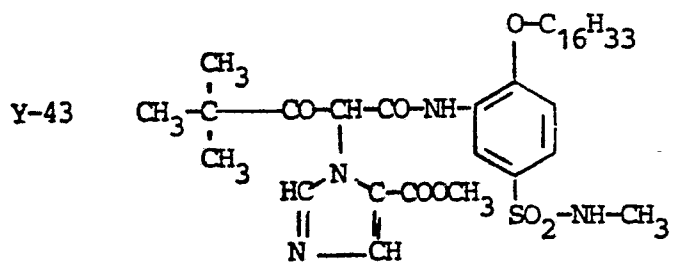
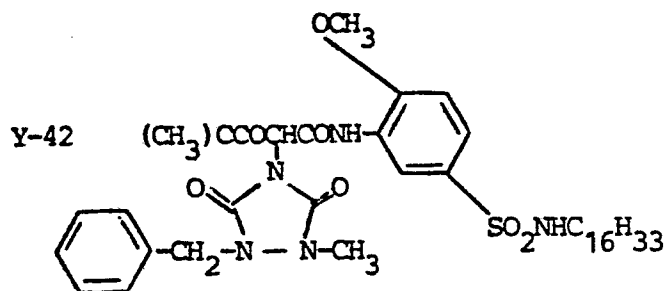
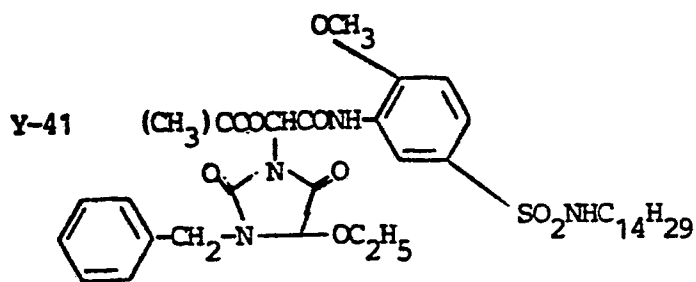
AG 1730

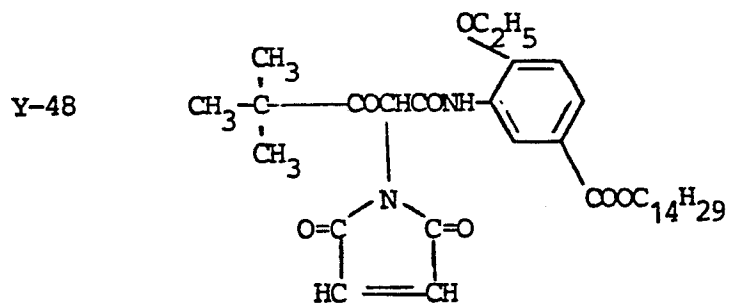
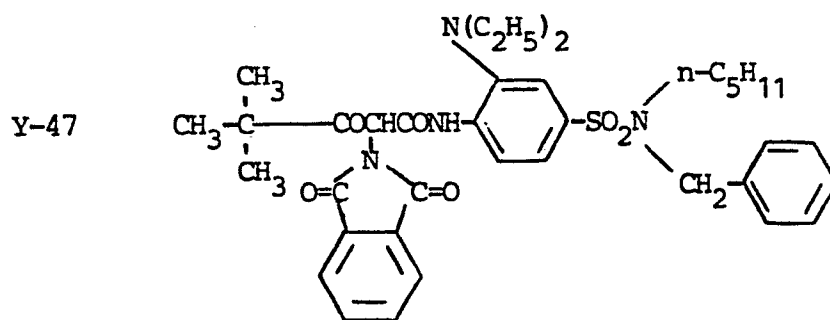
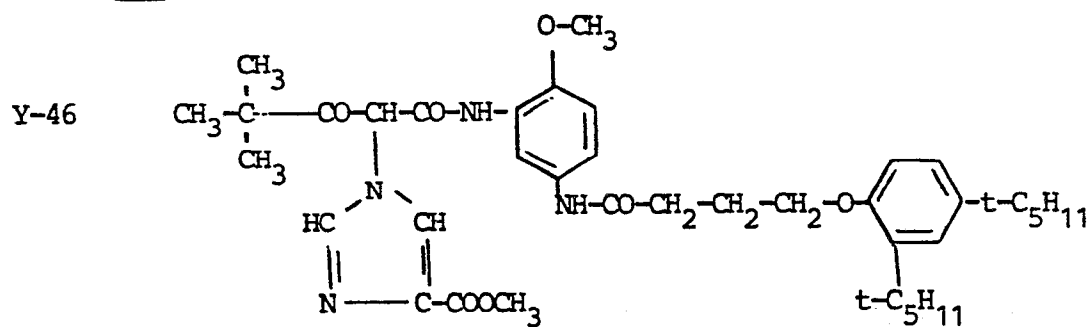
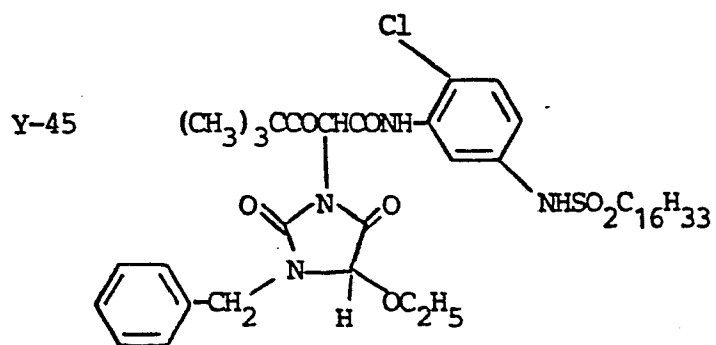




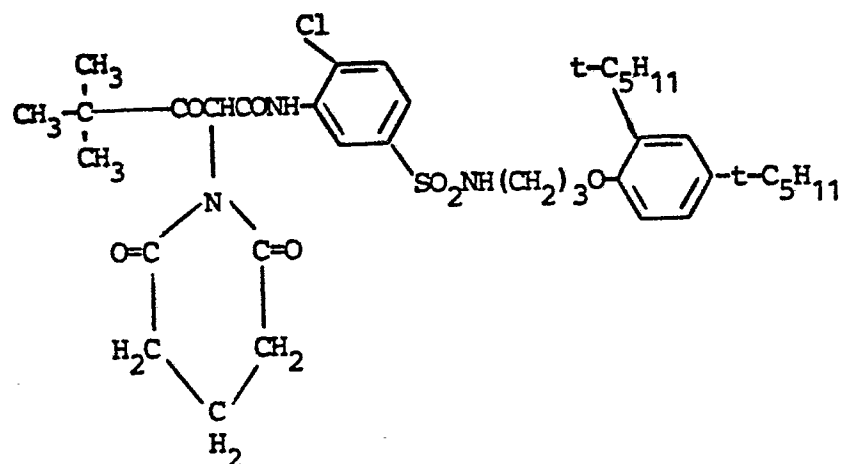




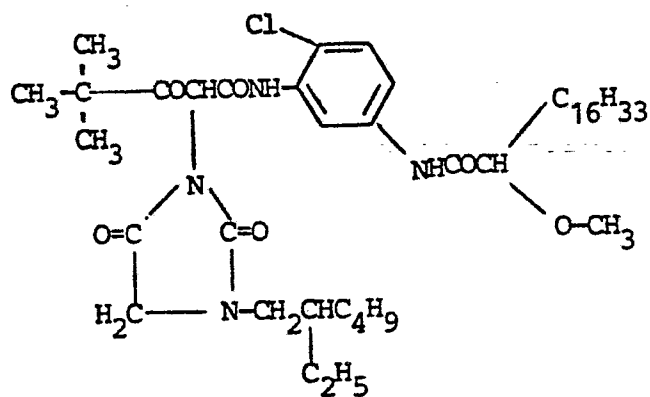




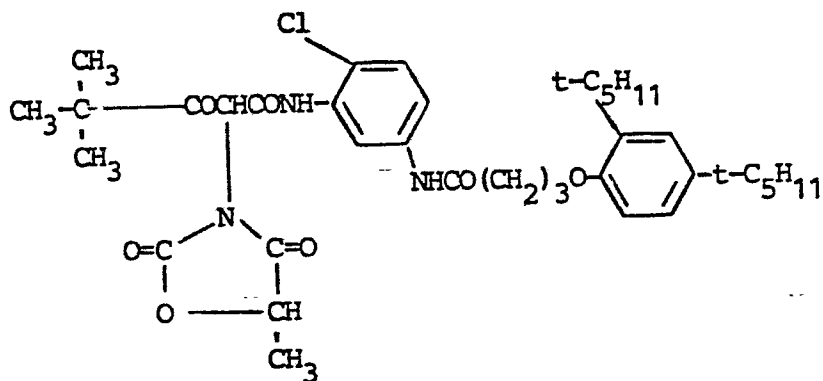
Y-49



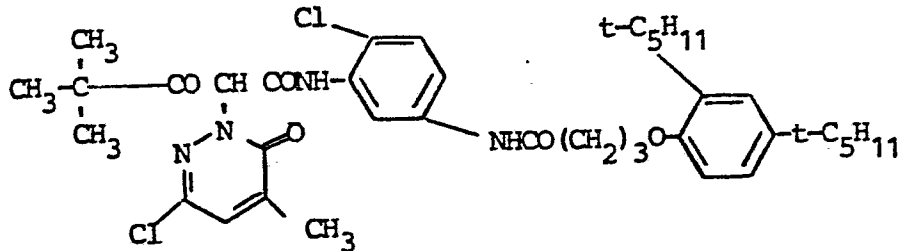
Y-50



Y-51



Y-52



Geeignete Blaugrünkuppler sind beispielsweise beschrieben in US-A-3 772 002. Zwischenprodukte, die sich für die Herstellung dieser Blaugrünkuppler eignen, sind beispielsweise erhältlich nach Verfahren, die zu den in DE-A-
5 22 16 804 beschrieben analog sind. Geeignete Purpurkuppler sind beispielsweise beschrieben in DE-C-1 797 083, DE-A-23 01 705, DE-A-23 00 221, DE-A-24 08 655 und DE-A-26 44 538. Geeignete Gelbkuppler sind beispielsweise beschrieben in DE-B-1 124 356, DE-A-23 29 587,
10 DE-A-24 33 812, DE-A-25 28 638 und DE-A-28 42 063.

Die genannten Farbkuppler werden in üblicher Weise nach den bekannten Emulgiertechniken in die farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien eingearbeitet und zwar jeweils in Zuordnung zu einer Silberhalogenidemulsionsschicht
15 entsprechender Spektralsensibilisierung. Unter Zuordnung ist zu verstehen, daß die gegenseitige räumliche Anordnung von Silberhalogenidemulsion und Farbkuppler von solcher Art ist, daß bei der Entwicklung eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die
20 eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen gebildetem Silberbild und Farbstoffbild zuläßt. Hierzu wird der Farbkuppler in der Regel in die Silberhalogenidemulsionsschicht selbst oder in eine hierzu benachbarte Schicht eingelagert. Neben der üblichen spektralen Zuordnung bei der der Absorptionsbereich des aus einem Farbkuppler gebildeten Farbstoffs mit dem Bereich der überwiegenden Spektralempfindlichkeit der zugeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht im wesentlichen übereinstimmt, sind für spezielle Anwendungen auch andere spektrale Zuordnungen möglich.
25
30

Bei Auswahl von Blaugrünkupplern, Purpurkupplern und Gelbkupplern gemäß der Erfindung gelingt es farbfoto-

grafische Aufzeichnungsmaterialien herzustellen, mit denen farbige Aufsichtsbilder erzeugt werden können, die eine hohe Stabilität aufweisen und die insbesondere bei Aufbewahrung über längere Zeit im Dunkeln
5 oder bei Licht ihren neutralen Farbcharakter beibehalten.

Zur weiteren Verbesserung der Stabilität der Bildfarbstoffe gegen Licht, Wärme und Feuchtigkeit kann darüber hinaus das erfindungsgemäße farbfotografische Auf-
10 zeichnungsmaterial in bekannter Weise weitere geeignete Zusätze enthalten, z.B. in Gestalt von UV-Absorbern, Antioxidantien, Radikalfängern, Metalldesaktivatoren oder Peroxidzersettern. Als Beispiele hierfür seien genannt Hydroxyphenylbenzotriazole, Stilbenderivate,
15 Hydroxychromane, sterisch gehinderte Amine oder Phenole und bestimmte Metallchelate. Solche Verbindungen können in eine oder mehrere Schichten des erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials eingelagert sein.

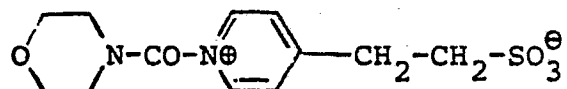
Beispiel

Ein Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier wurde mit folgenden Schichten versehen. Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m².

- 5 1. Eine Substratschicht aus 200 mg Gelatine mit KNO₃-
und Chromalaunzusatz
2. Eine blauempfindliche Silberbromidchloridemulsions-
schicht (5 mol-% Chlorid) aus 600 mg AgNO₃ mit
2100 mg Gelatine, 1,1 mmol Gelbkuppler, 27,7 mg
10 2,5-Dioctylhydrochinon und 1200 mg Trikresyl-
phosphat
3. Eine Zwischenschicht aus 1300 mg Gelatine, 80 mg
2,5-Dioctylhydrochinon und 100 mg Trikresylphosphat
4. Eine grünempfindliche Silberbromidchloridemulsions-
schicht (20 mol-% Chlorid) aus 530 mg AgNO₃ mit
15 750 mg Gelatine, 0,625 mmol Purpurkuppler, 118 mg
X-(3-t-Butyl-4-hydroxyphenoxy-myristinsäureethyl-
ester, 43 mg 2,5-Dichloroctylhydrochinon, 343 mg
Dibutylphthalat und 43 mg Trikresylphosphat
- 20 5. Eine Zwischenschicht aus 1550 mg Gelatine, 285 mg
UV-Absorber Tinuvon 343^(R), 80 mg Dioctylhydro-
chinon und 650 mg Trikresylphosphat

6. Eine rotempfindliche Silberbromidchloridemulsions-
schicht (20 mol-% Chlorid) aus 400 mg AgNO₃ mit
1470 mg Gelatine, 0,780 mmol Blaugrünkuppler,
285 mg Dibutylphthalat und 122 mg Trikresylphos-
phat
7. Eine Schutzschicht aus 1200 mg Gelatine und 134 mg
Tinuvin 343 [®]
8. Eine Härtungsschicht aus 400 mg Gelatine und 400 mg
Härtungsmittel der Formel

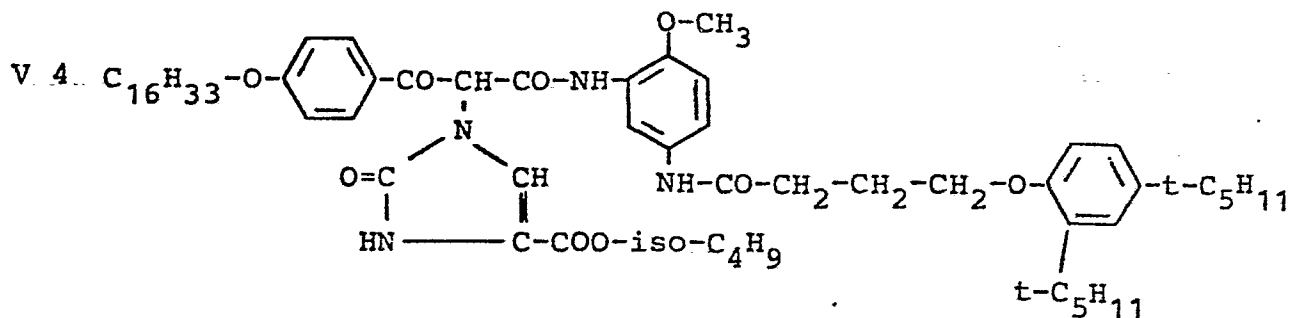
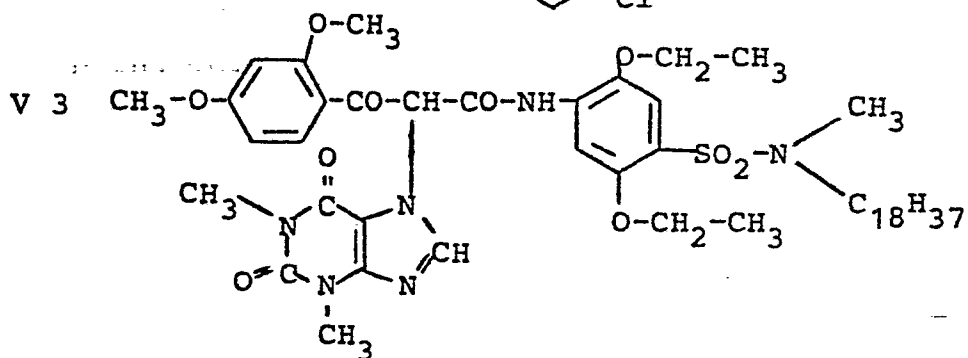
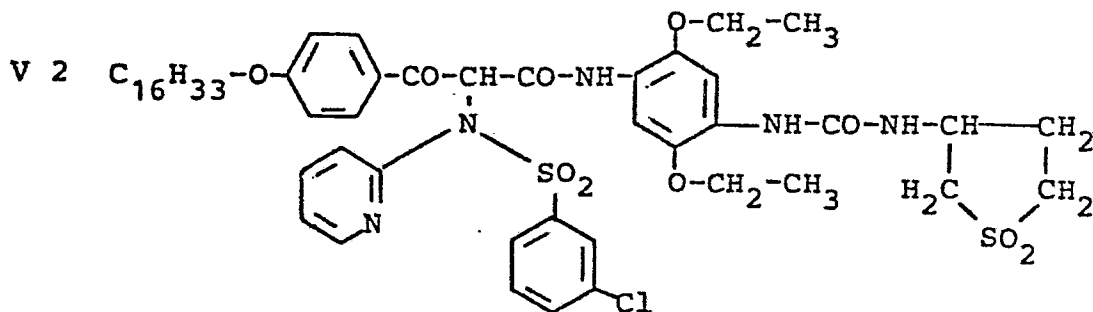
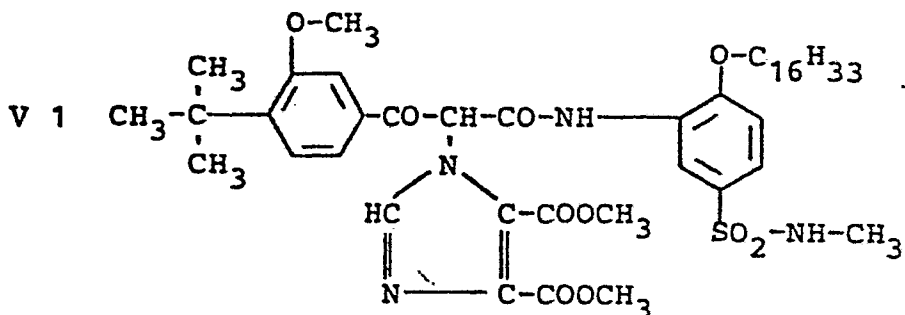
10

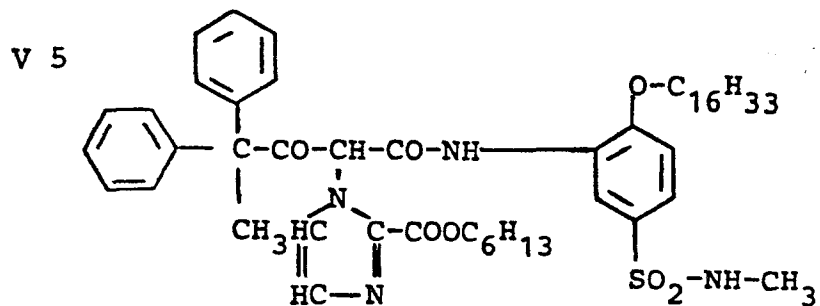


- Bei den angegebenen Kuppler- bzw. Silberhalogenidmengen
wird davon ausgegangen, daß der Blaugrünkuppler ein
2-Äquivalentkuppler, der Purpurkuppler ein 4-Äquivalent-
kuppler und der Gelbkuppler ein 2-Äquivalentkuppler ist.
- 15 Wenn statt dessen 4-Äquivalentblaugrünkuppler, 2-Äqui-
valentpurpurkuppler bzw. 4-Äquivalentgelbkuppler ver-
wendet werden, muß dies durch eine entsprechende An-
passung des Silber/Kuppler-Verhältnisses berücksichtigt
werden.
- 20 Verschiedene farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien
wurden hergestellt mit den aus den nachstehenden Tabellen
1 und 2 ersichtlichen Kupplerkombinationen. Die Auf-
zeichnungsmaterialien (Proben) 1 bis 15 enthalten zum

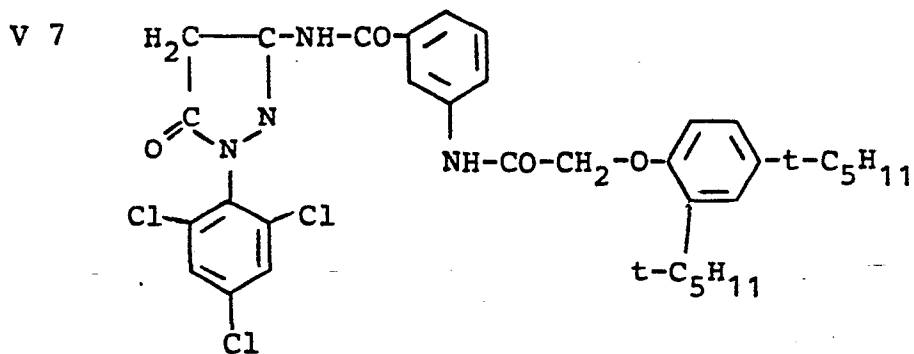
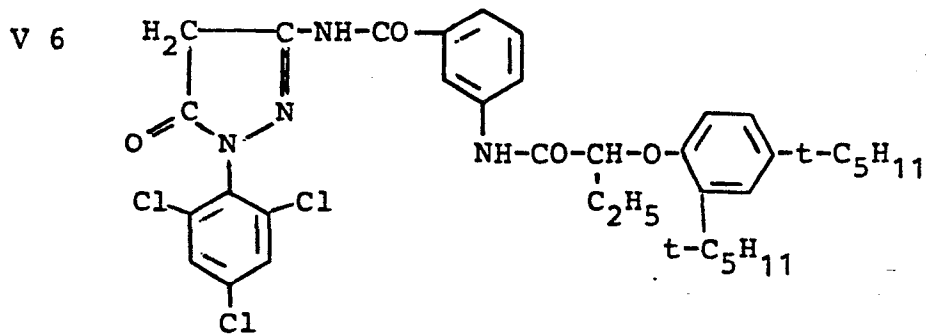
Vergleich Kupplerkombinationen, die nicht der Erfindung entsprechen, d.h. Kombinationen in denen mindestens einer der drei Farbkuppler nicht der Erfindung entspricht. Die zum Vergleich mitgetesteten Farbkuppler, nachstehend mit
5 "V" gekennzeichnet, sind im folgenden aufgeführt.

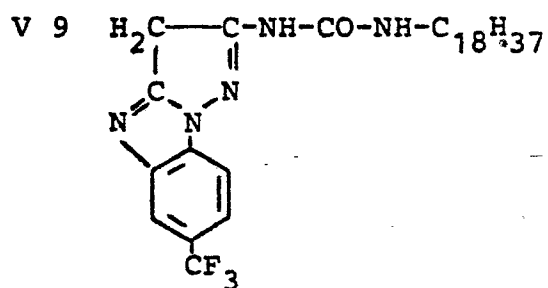
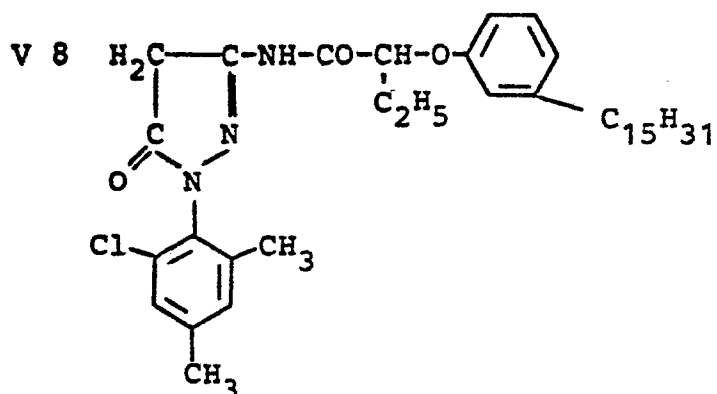
Zum Vergleich verwendete Gelbkuppler



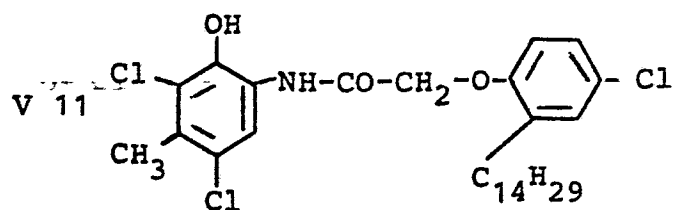
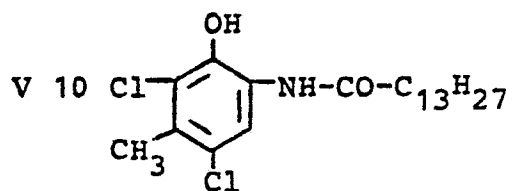


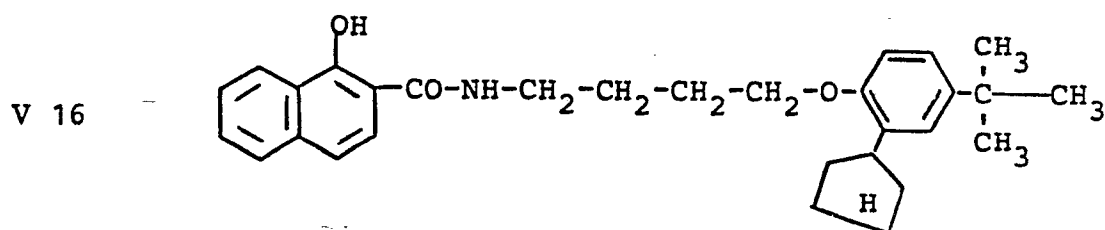
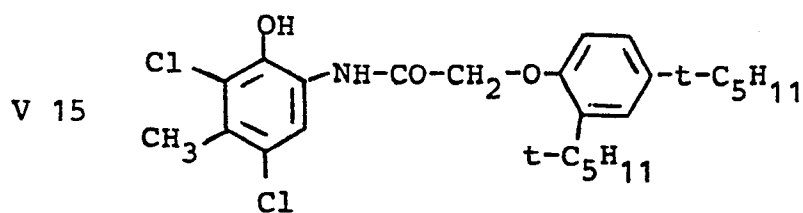
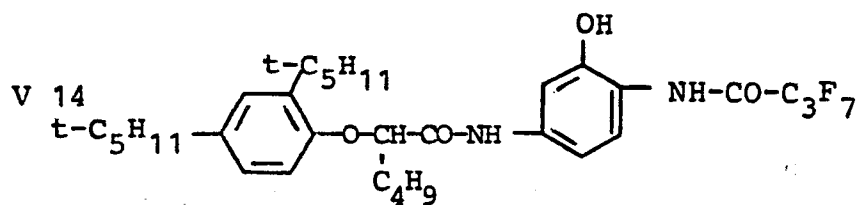
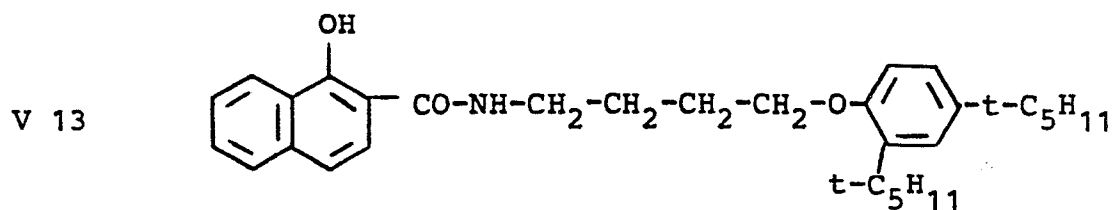
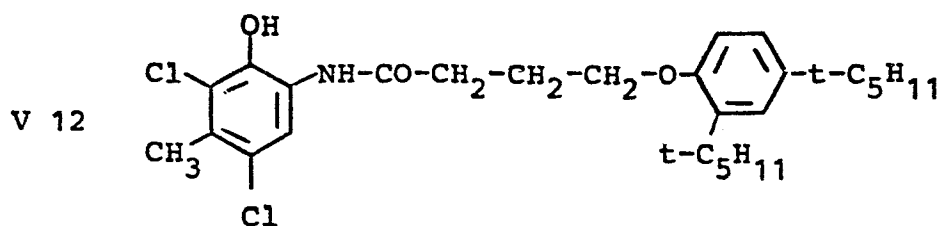
Zum Vergleich verwendete Purpurkuppler

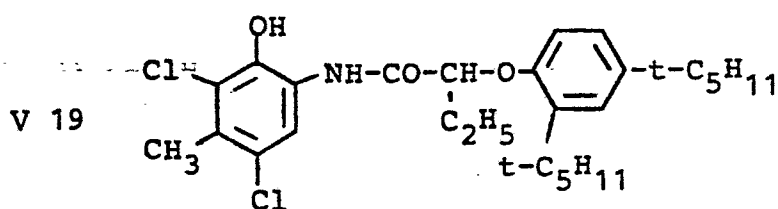
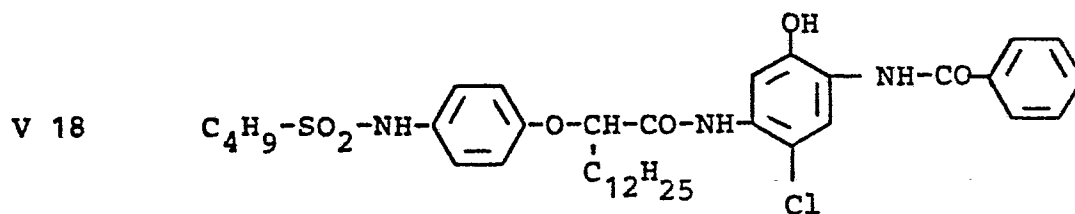
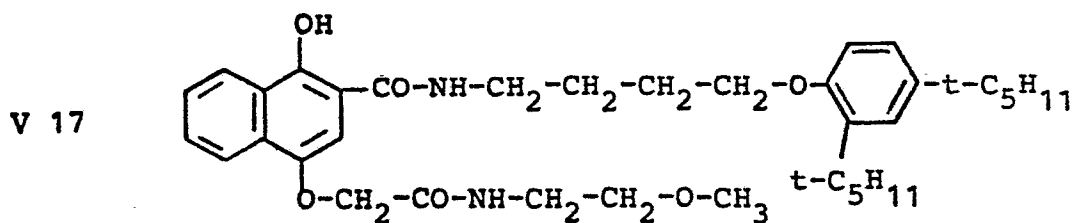




Zum Vergleich verwendete Blaugrünkuppler







Die so hergestellten Aufzeichnungsmaterialien wurden unter Verwendung eines Graukeils belichtet und wie folgt verarbeitet.

1. Farbentwickeln 210 s bei 33°C in einem Farbewickler der folgenden Zusammensetzung
5
15 ml Benzylalkohol
8 ml Diethylenglykol
5 g Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)
2 g Natriumsulfit
10 30 g Kaliumcarbonat
3 g Hydroxylaminacetat
0,6 g Kaliumbromid
5 g 2-Amino-5-(N-ethyl-N-methyl-sulfonylamino-ethylamino)-toluol-sesquisulfatmonohydrat
15 auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH 10,2
2. Bleichfixieren 90 s bei 33°C in einem Bleichfixierbad der folgenden Zusammensetzung
2 g EDTA
40 g EDTA-Eisen-III-salz
20 5 g Natriumsulfit
70 g Ammoniumthiosulfat
auffüllen mit Wasser auf 1000 ml
3. Waschen 210 s bei 25 bis 30°C.

- Die so hergestellten und verarbeiteten Proben wurden auf ihre Lichtechtheit und Wärmebeständigkeit getestet. Zur Ermittlung der Lichtechtheit wurden die Proben in einem Xenotestgerät bestrahlt (40 % r.F.; 25°C; 5×10^6 lx.h).
- 5 Die hinter Blau-, Grün-, bzw. Rotfilter gemessene prozentuale Dichteabnahme bei der ursprünglichen Dichte 1,0 und der hierdurch resultierende visuelle Farbeindruck (Farbstich) ist in Tabelle 1 eingetragen.

Tabelle 1

Probe	Farbkuppler			Farbdichteabnahme			visueller Farb- eindruck
	Y-	M-	C-	in % bei D = 1,0			
				gb	pp	bg	
1.	V 1	V 7	6	-53	-64	-7	blaugrün
2.	V 2	9	V 19	-50	-16	-8	blau
3.	40	9	V 19	-13	-17	-9	neutralgrau
4.	29	1	V 18	-11	-9	-25	rot
5.	35	7	V 17	-12	-18	-33	rot
6.	20	4	V 15	-11	-57	-15	grün
7.	43	V 7	V 16	-14	-62	-55	gelb
8.	V 4	V 9	1	-52	-10	-9	blau
9.	46	V 6	19	-12	-60	-6	grün
10.	V 5	V 8	V 14	-7	-45	-14	grün
11.	V 3	V 7	V 13	-55	-62	-55	neutralgrau
12.	20	16	V 11	-10	-12	-9	neutralgrau
13.	35	16	V 12	-12	-13	-15	neutralgrau
14.	22	14	V 15	-8	-11	-14	neutralgrau
15.	40	16	V 10	-11	-12	-16	neutralgrau
16.	40	1	19	-12	-8	-7	neutralgrau
17.	29	7	1	-11	-16	-8	neutralgrau
18.	20	19	9	-10	-12	-11	neutralgrau
19.	40	16	4	-12	-13	-10	neutralgrau
20.	35	31	19	-13	-16	-12	neutralgrau
21.	22	22	6	-9	-12	-9	neutralgrau
22.	8	23	11	-15	-17	-12	neutralgrau
23.	15	17	15	-14	-12	-13	neutralgrau
24.	3	16	16	-12	-11	-11	neutralgrau

Aus Tabelle 1 ist folgendes ersichtlich:

Die Proben 1, 2 und 4 bis 10 zeigen nach der Bestrahlung einen deutlichen Farbstich infolge des Ausbleichens eines oder zweier Bildfarbstoffe. In den Proben 3 und 11 bis 15 werden zwar Bilder mit einem neutralen Bildeindruck erhalten, jedoch ist insbesondere bei Probe 11 der Absolutbetrag des Farbdichterückganges unvertretbar hoch. Die Proben 3 und 12 bis 15 wären allein unter dem Gesichtspunkt der Lichtechtheit akzeptabel, sie befriedigen jedoch hinsichtlich ihres Darkfading-Verhaltens nicht wie aus Tabelle 2 hervorgeht. Die erfindungsgemäßen Proben 16 bis 24 bleichen in nur geringem Umfang aus und behalten ihren neutralgrauen Bildeindruck bei.

Zur Verdeutlichung des Verhaltens bei Bestrahlung ist in Figur 1 für einige Proben die Abweichung von Neutralgrau bei Bestrahlung im Xenotestgerät ($5 \cdot 10^6$ lx.h.) dargestellt. Ausgehend vom neutralen Graupunkt im Zentrum des Diagramms werden für die Farben Gelb, Purpur und Blaugrün die prozentualen Rückgänge nacheinander in das Diagramm eingetragen und graphisch addiert. Man erhält hieraus für jede Probe die prozentuale Gesamtabweichung vom Neutralgraupunkt.

Es bedeuten:

Y Gelb (gb)
25 M Purpur (pp)
C Cyan (bg)

AG 1730

B Blau
G Grün
R Rot

Das innere Sechseck bezeichnet die Abweichung um 10 %; das
5 äußere Sechseck bezeichnet die Abweichung um 40 %. Die mit
Zahlen bezeichneten Punkte geben das Verhalten der ent-
sprechenden Proben wieder.

Die Proben 4, 5, 6, 8 und 10 bleichen bei Bestrahlung
so stark aus, daß der Betrachter nach kurzer Zeit der Be-
10 strahlung bereits einen Farbstich wahrnimmt.

Die Proben 3 und 15 bleichen zwar bei Bestrahlung neutral-
grau aus, zeigen aber beim Darkfading-Test (Tabelle 2)
eine unvertretbar hohe Ungleichmäßigkeit des Rückganges
der beiden augenwichtigsten Farbstoffe Purpur und Blau-
15 grün, was zu einem Farbstich führt.

Die Probe 11 bleicht zwar neutralgrau aus, zeigt auch im
Darkfading-Test (Tabelle 2) einen vertretbaren Farbrück-
gang, jedoch geschieht die Ausbleichung bei Bestrahlung
derart rasch, daß der farbige Bildeindruck bereits nach
20 kurzer Zeit verschwindet.

Die erfindungsgemäßen Proben 23 und 24 liegen beim Xenon-
test innerhalb des "10 %"-Sechsecks, ergeben zudem unter
den angegebenen Bedingungen nur einen geringen Absolut-
dichterückgang und zeigen weiterhin beim Darkfading-Test
25 eine langsame und gleichmäßige Dichteabnahme der beiden
betrachteten Farbstoffe.

Für die Bestimmung der Dunkelstabilität der Farbstoffe (dark fading) wurde je eine verarbeitete Probe der Aufzeichnungsmaterialien 1 bis 24 (siehe Tabelle 1) bei 80 bzw. 90°C und 40 % r.F. dunkel gelagert. In der folgenden Tabelle 2 ist für die "augenwichtigsten" Farben Purpur und Blaugrün die prozentuale Farbdichteabnahme bei 8-tägiger Lagerung bei 90°C (Spalte A) bzw. 80°C (Spalte B) sowie die aus einer Zeitenreihe durch graphische Extrapolation ermittelten Farbdichterückgänge auf 90 % der Ausgangsdichte ($D = 1,0$) in Tagen (d) ermittelt, jeweils wieder bei 90°C (Spalte C) bzw. 80°C (Spalte D).

Tabelle 2

Probe	A		B		C		D	
	Restdichte (%) bei 90°C		Restdichte (%) bei 80°C		90 % Restdichte (d) bei 90°C		90 % Restdichte (d) bei 80°C	
	pp	bg	pp	bg	pp	bg	pp	bg
1	88	84	97	97	7,3	5,2	68,3	28,7
2	85	52	95	69	5,5	1,2	22,8	8,6
3	83	54	96	71	5,0	1,2	26,0	2,6
4	84	93	89	97	2,5	11,8	5,9	27,5
5	85	61	90	82	6,2	1,8	8,3	4,7
6	82	47	89	62	4,8	1,0	8,0	2,5
7	89	67	97	84	7,9	2,1	32,4	6,5
8	78	83	87	95	3,8	5,0	6,9	11,5
9	85	84	95	96	5,9	5,3	19,7	24,8
10	82	84	91	97	4,0	13,4	8,7	28,8
11	89	65	95	86	7,1	1,9	20,9	6,5
12	88	49	94	65	7,0	1,1	18,2	2,5
13	87	34	94	48	6,8	0,8	11,6	1,2
14	91	45	95	61	11,6	1,0	23,4	2,4
15	89	33	95	45	8,1	0,7	20,0	1,0
16	89	84	94	96	7,6	5,1	15,3	22,7
17	86	81	92	93	6,4	4,2	12,7	11,9
18	87	86	92	97	4,3	6,2	11,3	28,0
19	87	82	97	96	7,2	4,3	26,8	23,0
20	84	83	93	96	5,8	5,0	18,1	21,8
21	89	86	95	97	7,4	6,0	22,5	27,5
22	87	87	94	97	7,0	6,8	21,6	27,7
23	85	82	95	96	7,2	4,8	20,8	21,2
24	87	80	92	95	6,5	4,1	10,8	17,9

Bis zu einem gleichmäßig und gleichzeitig entstehenden Restwert von 90 % der ursprünglichen Dichte der "augenwichtigsten" Farben Purpur und Blaugrün erscheint für das Durchschnittsauge das Bild in seiner Farbigkeit nicht
5 gemindert, d.h. im Falle des gleichmäßigen Ausbleichens fällt das Ausbleichen der Farben dem Betrachter nicht auf.

Problematisch wird es hingegen bei ungleichmäßigem Verblassen der verschiedenen Farben. Als Richtwert gilt, allgemein anerkannt, daß eine Differenz in der Farbdichte der verschiedenen Farben von mehr als 8 % gegen
10 Neutralgrau als deutlicher nicht mehr tolerierbarer Farbstich auch vom Laien erkannt wird.

Aus diesem Grunde ist es von Bedeutung, daß neben der Forderung nach einem minimalen Farbdichterückgang auch
15 das Dunkelausbleichen für alle 3 Farben, mindestens aber für die "augenwichtigsten" Farben Purpur und Blaugrün in ausbalancierter Weise erfolgt.

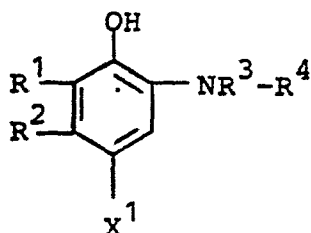
Für handelsübliche Materialien wird die Haltbarkeit im Hinblick auf tolerierbare Farbabstimmung mit ca. 10 Jahren
20 angegeben (SPSE Symposium, Ottawa, 29.8. bis 1.9.1982).

Die Haltbarkeit (Dunkellagerung) bei 25°C farbfotografischer Aufzeichnungsmaterialien kann nach Arrhenius aus den in Tabelle 2 aufgeführten Werten zusammen mit weiteren bei anderen Temperaturen und für andere Zeiten
25 ermittelten Werten durch Extrapolation ermittelt werden (Bard et al, Kodak JAPE 6 (1980), S. 42 bis 45). Für Aufsichtsmaterialien mit den erfindungsgemäßen Kuppler-

kombinationen ergibt sich hiernach eine durch Extrapolation ermittelte Haltbarkeit bei Dunkellagerung von ca. 55 Jahren.

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem lichtreflektierenden Schichtträger und mindestens drei darauf angeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit und spektral zugeordneten Farbkupplern, wobei einer rottempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht eine 2-Acylaminophenolverbindung als Blaugrünkuppler, einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht eine Pyrazolonverbindung als Purpurkuppler und einer blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht eine offenkettige Ketomethylenverbindung als Gelbkuppler zugeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, daß der Blaugrünkuppler ein Kuppler der folgenden Formel I ist



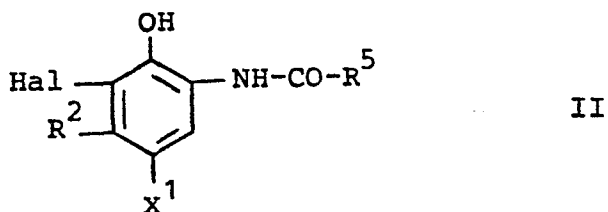
(I)

worin bedeuten

- | | |
|----|--|
| 20 | R^1 H oder Halogen, |
| | R^2 Alkyl mit mindestens 2 C-Atomen, |
| | R^3 H oder Alkyl mit bis zu 5 C-Atomen, |
| | R^4 Acyl, und |
| | X^1 H oder eine bei Farbkupplung abspaltbare Gruppe; |

der Purpurkuppler ein 3-Anilinopyrazolonkuppler ist,
und der Gelbkuppler ein von Pivaloylacetanilid ab-
geleiteter 2-Äquivalent-Gelbkuppler ist.

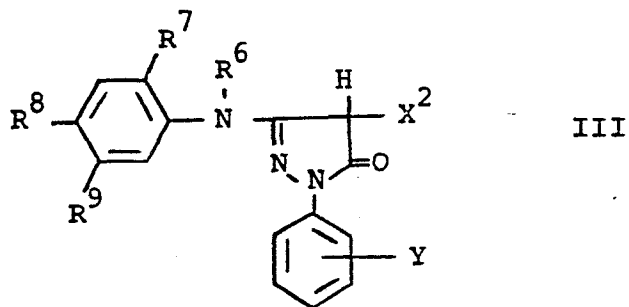
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß der Blaugrünekuppler der folgenden
Formel II entspricht:



worin bedeuten

- Hal Halogen,
X¹ H oder eine bei Farbkupplung abspaltbare Gruppe,
R² Alkyl mit 2 bis 20 C-Atomen, und
R⁵ Alkyl, Aryl, Alkoxyalkyl, Aroxyalkyl, Alkoxy
oder Alkyl- bzw. Arylamino;

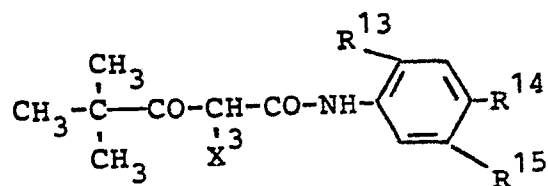
der Purpurkuppler der folgenden Formel III entspricht



worin bedeuten

- 5 R^6 H oder Alkyl,
 R^7 H, Halogen oder Alkoxy,
 R^8 H, Halogen oder R^9 ,
 R^9 Acylamino, $-COOR^{10}$, $-CO-NR^{11}R^{12}$ oder Cycloimido,
 R^{10} Alkyl,
 R^{11} H oder R^{12} ,
 R^{12} Alkyl,
 X^2 H oder eine bei Farbkupplung abspaltbare Gruppe,
10 Y H oder einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten;

und der Gelbkuppler der folgenden Formel IV entspricht

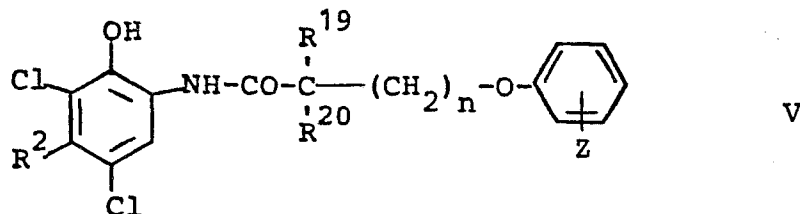


IV

worin bedeuten

- 15 R^{13} H, Chlor, Alkoxy oder Dialkylamino,
 R^{14} H, Alkyl,
 R^{15} $-NR^{16}-CO-R^{17}$, $-NR^{16}-SO_2-R^{17}$, $-CO-R^{18}$ oder $-SO_2-NR^{16}-R^{17}$,
20 R^{16} H oder Alkyl,
 R^{17} Alkyl, Aralkyl oder Aroxyalkyl,
 R^{18} Alkyl, Alkoxy oder Alkylamino, und
 X^3 eine über ein Sauerstoffatom oder ein Stickstoffatom gebundene bei Farbkupplung abspaltbare Gruppe.

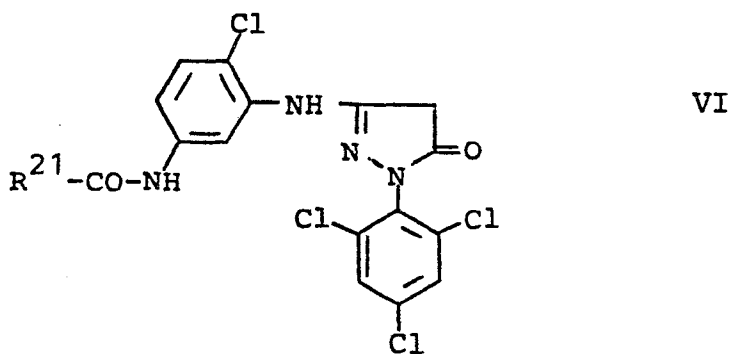
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Blaugrünkuppler der folgenden Formel V entspricht



5 worin bedeuten

- R^2 Ethyl, Propyl oder Butyl,
 R^{19}, R^{20} H oder Alkyl, .
 n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3, und
 Z einen oder mehrere Alkylreste mit 1 bis 16
 10 C-Atomen, wobei die Summe aller C-Atome in
 Z und R^{20} mindestens 8 beträgt;

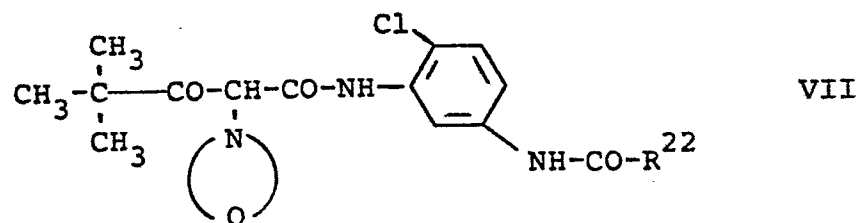
der Purpurkuppler der folgenden Formel VI entspricht



worin

- 15 R^{21} ein diffusionsfestmachender Alkyl- oder Alkoxy-
 rest ist;

und der Gelbkuppler der folgenden Formel VII entspricht



worin bedeuten

- 5 R^{22} einen diffusionsfestmachenden Alkyl- oder Aroxy-alkylrest, und
- 10 Q einen Rest zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten Imidazol-, Pyrazol, Triazol, Oxazol-, Thiazol- oder Thiadiazolringes.

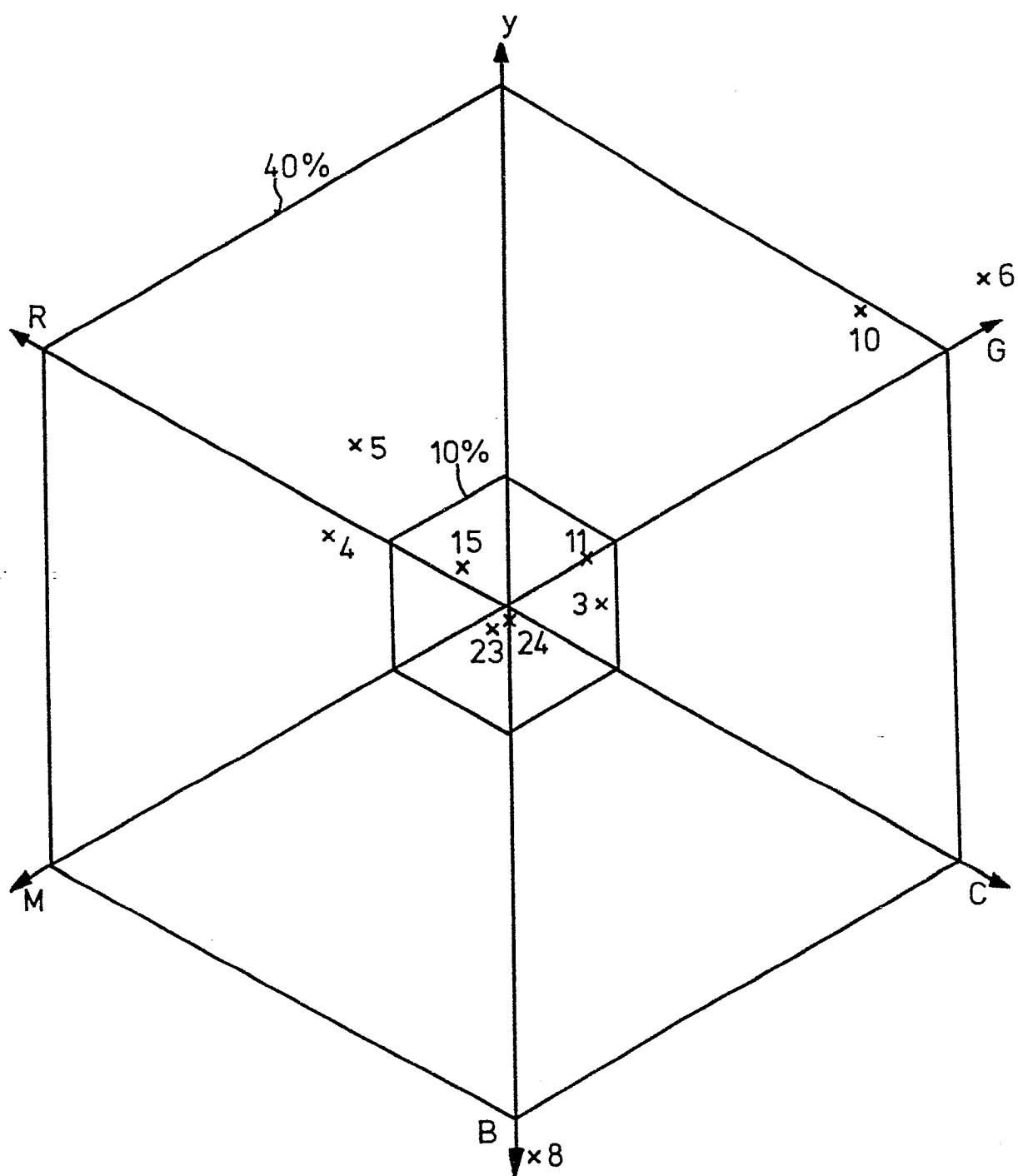


FIG. 1