

①② **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: **87100781.1**

⑤① Int. Cl. 4: **G03C 7/26**

②② Anmeldetag: **21.01.87**

③① Priorität: **01.02.86 DE 3603099**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.08.87 Patentblatt 87/33

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦② Erfinder: **Liebe, Werner, Dr.**
Am Thelenhof 28
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Vetter, Hans, Dr.**
Gerstenkamp 19
D-5000 Köln 80(DE)

⑤④ **Verbessertes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial und Verfahren zur Herstellung fotografischer Bilder.**

⑤⑦ Die Lichtstabilität von aus Purpurkupplern erzeugten Bildern wird verbessert durch eine Kombination aus einem Hydrochinon und einem Indol.

EP 0 231 814 A2

Verbessertes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial und Verfahren zur Herstellung fotografischer Bilder

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einem dieser Schicht zugeordneten Purpurfarbkuppler. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder.

Es ist bekannt, farbfotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d.h. dadurch, daß man ein bildmäßig belichtetes Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels sogenannter Farbentwickler entwickelt, wobei das in Übereinstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxidationsprodukt der Entwicklersubstanz mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes reagiert. Es ist auch bekannt, daß die durch chromogene Entwicklung erzeugten Bildfarbstoffe in unterschiedlichem Ausmaß gewisse Veränderungen erleiden. Besonders störend ist die Verminderung der Farbdichte bei Einfluß von Licht. Bekanntlich bleichen hierbei die aus Pyrazolon-Farbkupplern erzeugten Purpurfarbstoffe besonders stark aus.

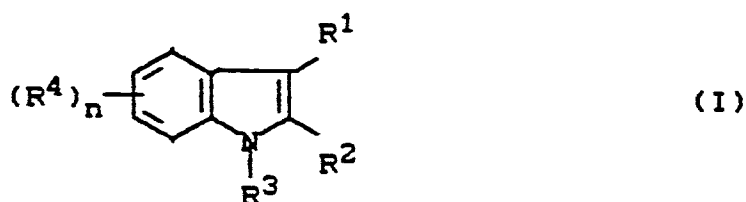
Es ist zwar schon bekannt, die Stabilität von Purpurfarbstoffen durch den Zusatz diverser Substanzen zu verbessern, verwiesen wird auf DE-A-15 47 684, DE-A-21 40 309, EP-A-69 068, EP-A-69 070, DE-A-29 52 511, DE-A-29 52 420, DE-A-24 20 066, DE-A-29 01 520, DE-A-27 48 553, DE-A-27 26 180, EP-A-137 271, DE-A-27 47 198, DE-A-31 00 298 und DE-A-25 26 468, in denen der Zusatz von Chromanen, Hydrochinonen, Metallkomplexen, Phenolen und Indanen beschrieben wird, jedoch treten hierbei Nachteile auf. Hydrochinone verflachen häufig die Gradation und ergeben bei Lagerung gefärbte Oxidationsprodukte. Durch Indane kann eine Vergilbung verstärkt werden. Metallkomplexe schließlich können eine Anfärbung der Schicht verursachen, da sie meist eine deutliche Eigenfärbung haben.

Soweit diese Substanzen in die den Purpurkuppler enthaltende Schicht selbst eingebracht werden, kann das Verhältnis von Gelatine zu sonstigen Verbindungen in dieser Schicht sehr hoch werden, so daß häufig zusätzliche Gelatine verwendet werden muß. Hierbei werden die Schichten dicker und umso unschärfer.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Lichtstabilität von aus Purpurfarbkupplern, insbesondere des Pyrazolontyps, erhaltenen Bildern zu verbessern.

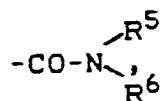
Es wurde nun ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einem dieser Schicht zugeordneten Purpurfarbkuppler gefunden. Erfindungsgemäß sind in wenigstens einer Schicht S, die keinen Purpurfarbkuppler enthält wenigstens ein diffusionsfestes Indol-Derivat und wenigstens ein diffusionsfestes Hydrochinon-Derivat enthalten. Vorzugsweise liegt die Schicht S benachbart zu einer einen Purpurkuppler enthaltenden Schicht. Vorzugsweise ist die grünempfindliche Schicht von der blau- und der rotempfindlichen Schicht jeweils durch eine Schicht S getrennt. Es ist aber auch möglich, die Schicht S in einer beliebigen anderen Position anzuordnen, z.B. zwischen Schichtträger und der ersten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht bzw. über der obersten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht.

In einer bevorzugten Ausführungsform entspricht das Indol-Derivat folgender Formel I



worin bedeuten

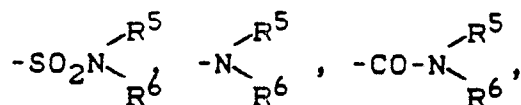
R¹ H, Halogen, Alkyl, Aryl, Amino, NH-SO₂X, NH-COX, NH-SO₂NR⁵R⁶, NH-CONR⁵R⁶,
X organischer Rest, insbesondere ein nicht-farbiger Rest,
R² H, Alkyl, Aryl, -COOR⁵,



R³ H, Alkyl, Aryl, Acyl, -SO₂-Alkyl, -SO₂-Aryl,

R⁴ H, Halogen, Nitro, Alkyl, Alkoxy, -NH-SO₂-Alkyl, -NH-SO₂-Aryl, -NH-CO-Alkyl, -NH-CO-Aryl,

5



10

-S-Alkyl, -S-Aryl, -SO₂-Alkyl, SO₂-Aryl,

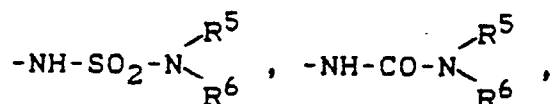
R⁵ H, Alkyl, Aryl

15 R⁶ H, Alkyl, Aryl,

n 0 oder ganze Zahl von 1 bis 4,

mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Reste R¹ bis R⁶ eine diffusionsfestmachende Ballastgruppe enthält.

Besonders bevorzugte Rest R¹ sind

20 H, -NH-SO₂-Alkyl, -NH-SO₂-Aryl, -NH-CO-Alkyl, -NH-CO-Aryl,

25

worin R⁵ und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform bedeuten in Formel I

R¹ Wasserstoff oder -NH-SO₂-X

30 R² Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder CO-NH-X,

X einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, z.B. Phenyl oder Naphthyl oder einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus, vorzugsweise einen 5 bis 6-gliedrigen, stickstoffhaltigen Heterocyclus.

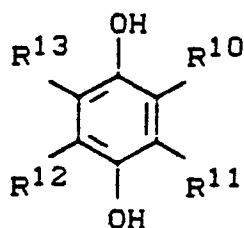
R³ H

35 R⁴ H, Halogen oder eine übliche Ballastgruppe und

n 1.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform entspricht das Hydrochinon-Derivat folgender Formel II

40



(II)

45

worin bedeuten

R¹⁰, R¹²: gleich oder verschieden, nämlich Wasserstoff, Alkyl, insbesondere mit 1 bis 18 C-Atomen, COR¹⁴, R¹⁵-COOR¹⁶ oder SO₃H

50 R¹¹ Wasserstoff, Alkyl, insbesondere mit 4 bis 20 C-Atomen oder R¹⁵COOR¹⁶

R¹³ Wasserstoff oder Alkyl mit 1-8 C-Atomen

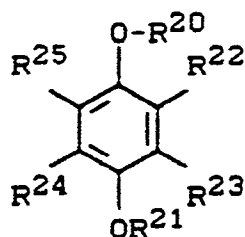
R¹⁴ Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen

R¹⁵ Alkyl mit 3 bis 20 C-Atomen

55 R¹⁶ Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl

mit der Maßgabe, daß die Summe der C-Atome der Substituenten R¹⁰ bis R¹⁵ einschließlich weiterer Substituenten zwischen 8 und 36 liegt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform entspricht das Hydrochinon-Derivat folgender Formel III



(III)

10 worin bedeuten

R^{20} Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen oder $CO-R^{26}$

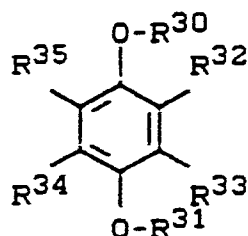
R^{21} H oder R^{20}

$R^{22}-R^{25}$ gleich oder verschieden, Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei die Summe der C-Atome vorzugsweise zwischen 8 und 40 liegt. Einer der Substituenten ist vorzugsweise Wasserstoff. Wenn

15 R^{22} und $R^{25} = H$ ist kann R^{22} und R^{24} auch $R^{27}COOR^{28}$ sein mit R^{27} -Alkyl mit 3-20 C-Atomen und R^{28} Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl

R^{26} Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform entspricht das Hydrochinon-Derivat folgender Formel IV



(IV)

worin bedeuten

R^{30} $R^{36}-COOR^{37}$

30 R^{31} Wasserstoff oder R^{30}

$R^{32}-R^{35}$ gleich oder verschieden, Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, wobei die Summe der C-Atome vorzugsweise zwischen 8 und 40 liegt, und vorzugsweise einer der Liganden Wasserstoff ist

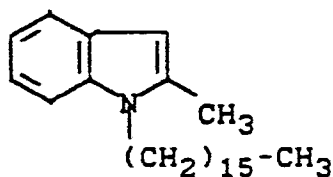
R^{36} Polymethylen mit 3 bis 20 C-Atomen

R^{37} (Poly)Methylen mit 1 bis 8 C-Atomen.

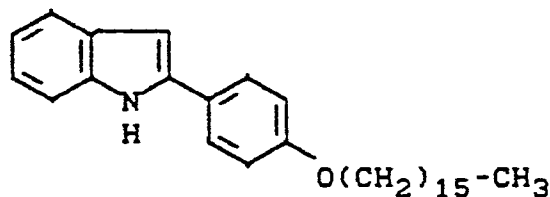
35 Die Substituenten der Indol- und Hydrochinon-Derivate können ihrerseits wieder substituiert sein mit derartigen Substituenten, die für diese Verbindungen bei fotografischer Anwendung üblich sind.

Besonders bevorzugte Indol-Derivate sind im folgenden angegeben:

1.1



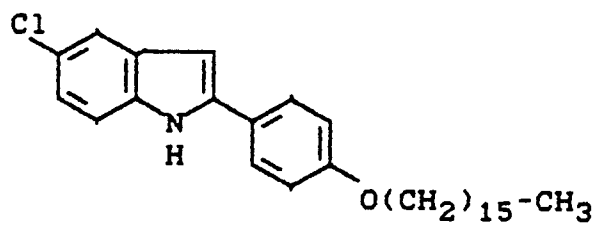
1.2



5

1.3

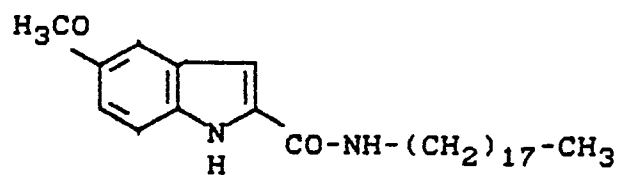
10



15

1.4

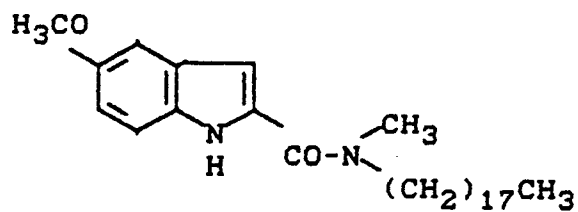
20



25

1.5

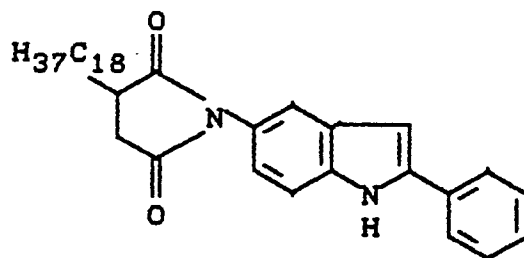
30



35

1.6

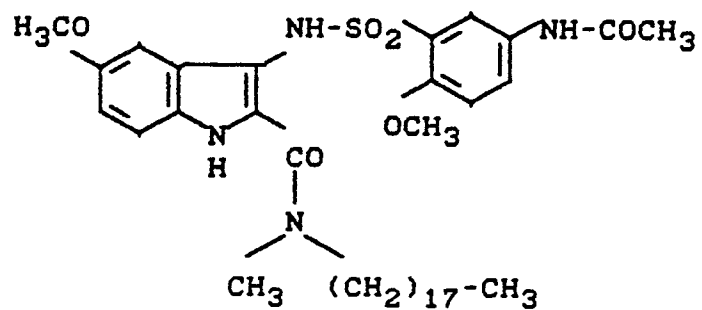
40



45

1.7

50

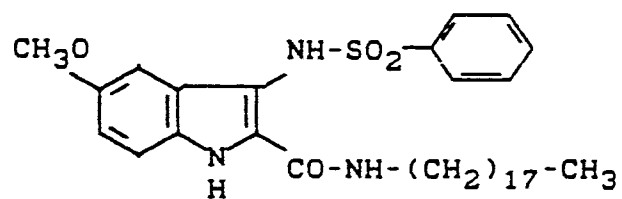


55

5

1.8

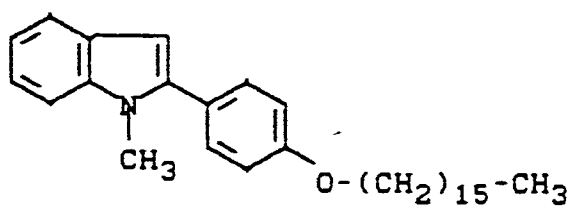
10



15

1.9

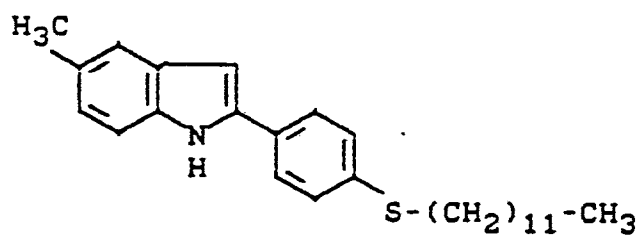
20



25

1.10

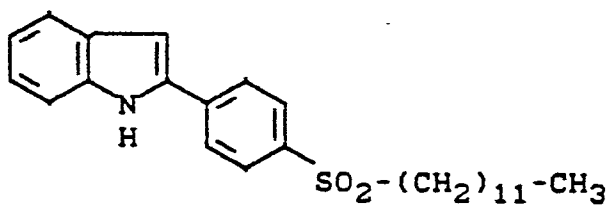
30



35

1.11

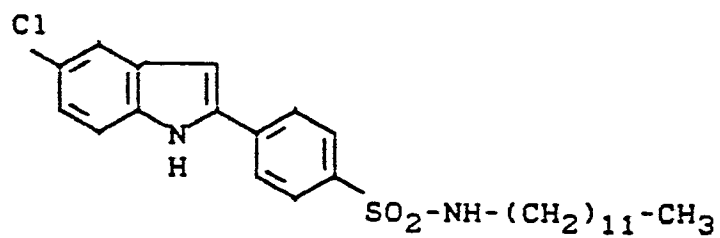
40



45

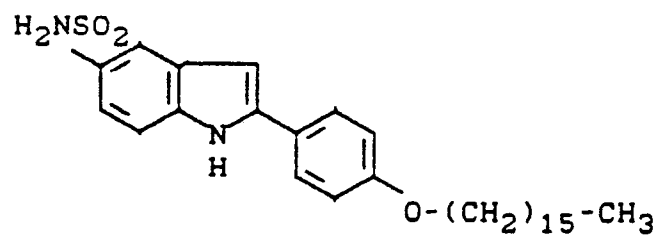
1.12

50

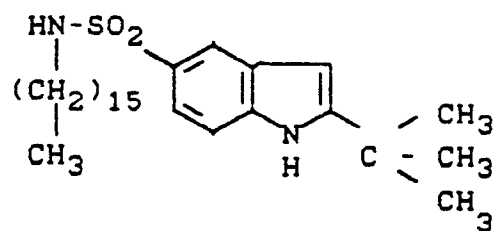


55

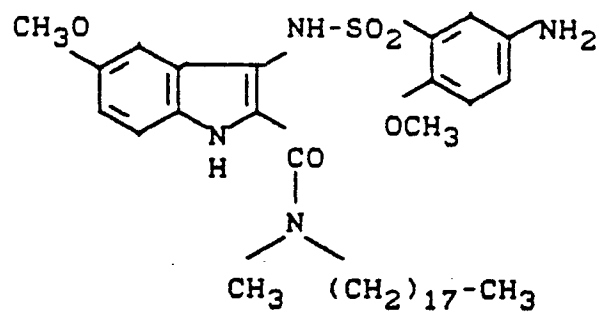
1.13



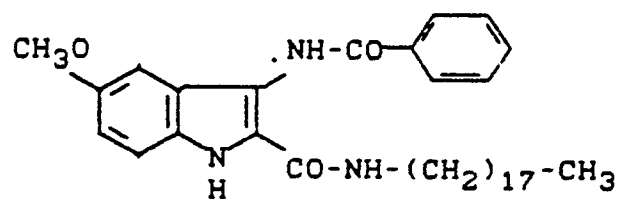
1.14



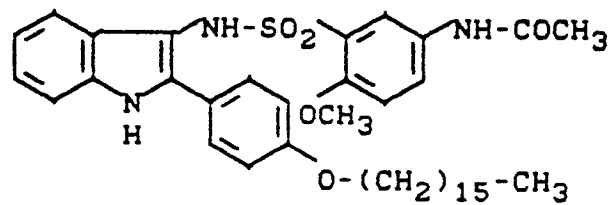
1.15



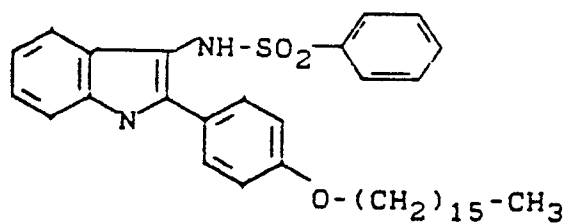
1.16



1.17

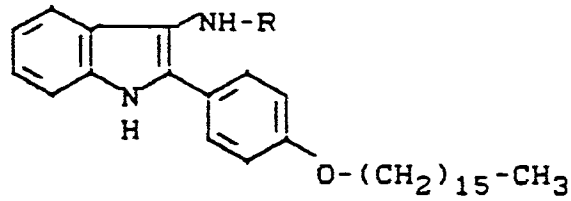


1.18



Weitere geeignete Indolverbindungen entsprechen folgender Formel

5



10

worin

R folgende Bedeutung hat

15

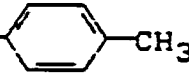
1.19

R = H

1.20

R = SO₂CH₃

1.21

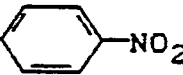
R = -SO₂--CH₃

20

1.22

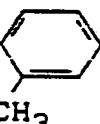
R = SO₂N(CH₃)₂

1.23

R = SO₂--NO₂

25

1.24

R = SO₂--CH₃

30

1.25

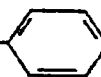
R = -COCH₃

1.26

R = -CO-

35

1.27

R = -CO-NH-

40

1.28

R = -CONH₂

Weitere geeignete Indolverbindungen sind angegeben in der Research Disclosure 18226 (April 1980) Nr. 1 bis 15.

45

Geeignete Hydrochinon-Derivate sind die folgenden Verbindungen

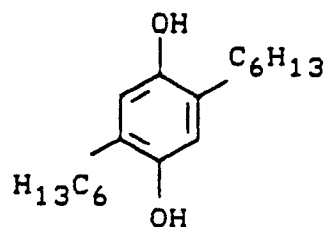
50

55

5

2.1

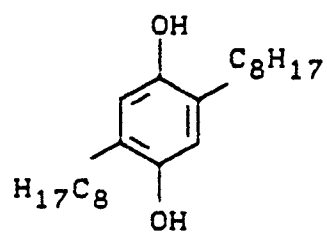
10



15

2.2

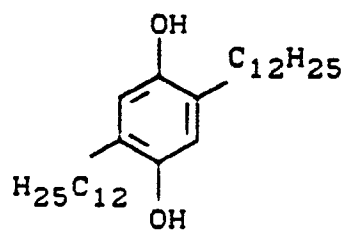
20



25

2.3

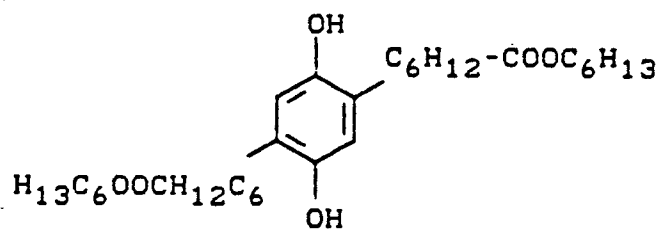
30



35

2.4

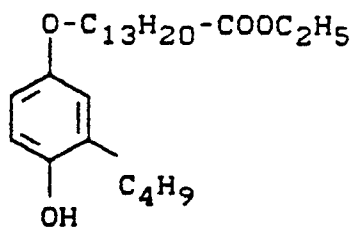
40



45

2.5

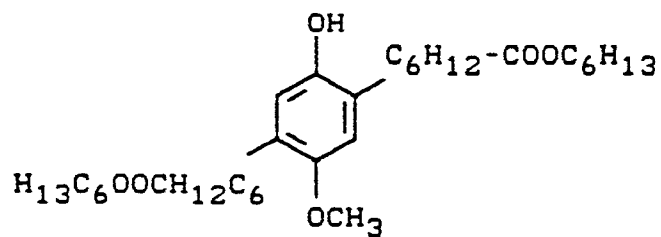
50



55

2.6

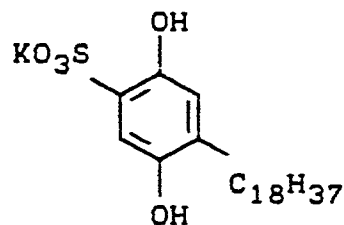
5



10

2.7

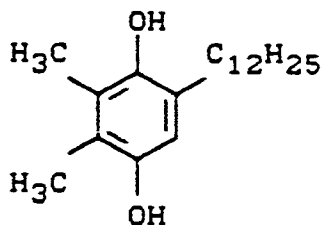
15



20

2.8

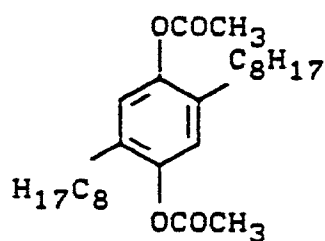
25



30

2.9

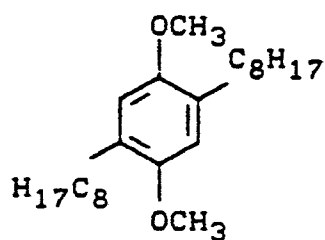
35



40

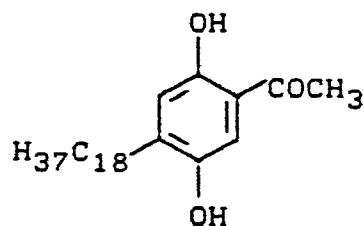
2.10

45



50

2.11



55

Die Herstellung der Indol-Derivate und der Hydrochinon-Derivate ist bekannt, verwiesen wird beispielsweise auf die EP-A-29 47 425, J. Chem. Soc. (1965) S. 7185-7193 und auf Org. Synth. Band 22, S. 98.

Die Hydrochinon-Derivate und Indol-Derivate werden jeweils bevorzugt in einer Menge von 30 bis 150 mg/m², insbesondere von 50 bis 100 mg/m² verwendet. Da die Verbindungen in Wasser schwer löslich sind, können sie in an sich bekannter Weise mit einem Ölbildner, z.B. Tricresylphosphat emulgiert und dann der Gießlösung zugegeben werden. Die Emulgierung der Indol- und Hydrochinon-Derivate kann zusammen oder

5 getrennt erfolgen.

Die Indol- und Hydrochinon-Derivate können gegebenenfalls zusammen mit anderen fotografischen Bausteinen, z.B. UV-Absorber emulgiert und zugesetzt werden.

Überraschenderweise wird durch die erfindungsgemäße Kombination die Stabilität der aus Purpurfarbkupplern gebildeten Farbstoffe verbessert, ohne daß zu befürchtende Nachteile in Kauf genommen werden müssen. Wenn man Indol-Derivate ohne Hydrochinon-Derivate Zwischenschichten zusetzt, zeigen sie kaum eine Wirkung. Bei Zusatz der Indol-Verbindungen zu der Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht wird sogar die Lichtstabilität des Purpurfarbstoffes deutlich verschlechtert. Auch die Weißen verfärben sich stark.

Beim alleinigen Einsatz der Hydrochinon-Verbindungen ist nur eine geringe gegen Belichtung stabilisierende Wirkung festzustellen.

Es war deshalb sehr überraschend, daß der kombinierte Zusatz eines Indol- und eines Hydrochinon-Derivates eine ausgezeichnete lichtstabilisierende Wirkung auf den Purpurfarbstoff hat, ohne daß die Weißen merkbar verschlechtert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien mindestens je eine Silberhalogenidemulsionsschichten-Einheit für die Aufzeichnung von Licht jedes der drei Spektralbereiche Rot, Grün und Blau.

Jede der genannten Silberhalogenidemulsionsschicht-Einheiten kann eine einzige Silberhalogenidemulsionsschicht oder auch mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten umfassen. Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mit Doppelschichten für die verschiedenen Spektralbereiche sind beispielsweise aus den US-Patentschriften 3 663 228, 3 849 138 und 4 184 876 bekannt.

Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mit 3-fach Schichten sind aus der DT-OS 2 018 341 und der DE 3 413 800 bekannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind in der angegebenen Reihenfolge auf einen Schichtträger jeweils eine blau-, eine grün- und eine rot empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht mit jeweils zugeordneten Farbkupplern enthalten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die grün empfindliche Schicht von den benachbarten lichtempfindlichen Schichten durch wenigstens eine erfindungsgemäß zu verwendende Schicht S getrennt. Vorzugsweise ist in der erfindungsgemäß zu verwendenden Schicht S kein lichtempfindliches Silberhalogenid enthalten. Vorzugsweise enthält die Schicht S jedoch wenigstens eine UV-lichtabsorbierende Verbindung.

Zusätzlich können in irgendeiner Schicht noch Formalinfänger, z.B. die aus der DE-A-3 148 108 und der US-A-4 414 309 bekannten Iminopyrazolone, enthalten sein.

Außer den bereits genannten Schichten können weitere, nicht lichtempfindliche Hilfsschichten in dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial vorhanden sein, die Indol- und Hydrochinon-derivate enthalten z.B. Haftschichten, Lichthofschuttschichten oder Deckschichten, insbesondere Zwischenschichten zwischen den lichtempfindlichen Schichten, wodurch die Diffusion von Entwickleroxidsprodukten aus einer Schicht in eine andere wirksam unterbunden werden soll. Zu diesem Zweck können derartige Zwischenschichten ferner bestimmte Verbindungen enthalten, die mit Entwickleroxidsprodukten zu reagieren vermögen, z.B. Scavenger, DIR-Kuppler sowie auch DAR-Kuppler. Derartige Schichten werden vorzugsweise zwischen benachbarten lichtempfindlichen Schichten unter schiefler Spektralempfindlichkeit angeordnet. Auch kann in Zwischenschichten eine wenig empfindliche Silberhalogenidemulsion eingelagert sein, mit einem mittleren Korndurchmesser von etwa 0,1 µm oder kleiner, die Chlorid, Bromid und gegebenenfalls Iodid enthält. Eine solche Schicht wirkt sich besonders förderlich auf die Empfindlichkeit der angrenzenden Schichten aus. Die wenig empfindliche Silberhalogenidemulsion kann aber auch direkt in die lichtempfindlichen Schichten eingebracht sein.

Den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten sind vorzugsweise Farbkuppler zugeordnet, die mit Farbreaktatoroxidsprodukten unter Bildung eines Farbstoffes reagieren können. Bevorzugt sind die Farbkuppler direkt benachbart zur Silberhalogenidemulsionsschicht und insbesondere in dieser selbst enthalten.

55

So kann die rotempfindliche Schicht beispielsweise einen Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes enthalten, in der Regel einen Kuppler vom Phenol-oder α -Naphtholtyp. Die grünempfindliche Schicht kann beispielsweise mindestens einen Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes enthalten, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons verwendet werden.

5 Die blauempfindliche Schicht kann beispielsweise mindestens einen Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes, in der Regel einen Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung enthalten.

Bei den Farbkupplern kann es sich z.B. um 6-, 4-oder um 2-Äquivalentkuppler handeln. Geeignete Kuppler sind beispielsweise bekannt aus den Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. Pelz in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III, Seite 111 (1961),

10 K. Venkataraman in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971) und T.H. James, "The Theory of the Photographic Process", 4. Ed., S. 353-362, sowie aus der Zeitschrift Research Disclosure Nr. 17643 vom Dezember 1978, Abschnitt VII, veröffentlicht von Industrial Opportunities Ltd., Homewell Havant, Hampshire, PO9 1 EF in Großbritannien.

Zur Verbesserung der Farbwiedergabe können die üblichen Maskenkuppler verwendet werden. Das

15 Aufzeichnungsmaterial kann weiterhin DIR-Verbindungen und weitere Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten keinen Farbstoff ergeben, enthalten. Die von den DIR-Verbindungen abspaltbaren Inhibitoren können unmittelbar oder über nicht hemmende Zwischenverbindungen abgespalten werden.

Verwiesen wird auf GB 953 454, US 3 632 345, US 4 248 962 und GB 2 072 363 und Research

20 Disclosure Nr. 10226 vom Oktober 1972.

Beispiele für besonders geeignete Gelbkuppler sind in folgender Tabelle angegeben:

25

30

35

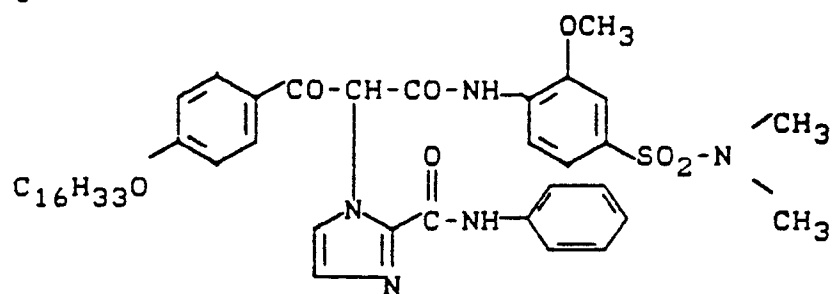
40

45

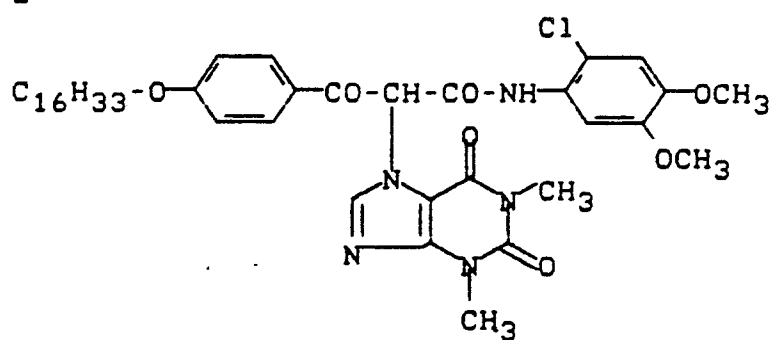
50

55

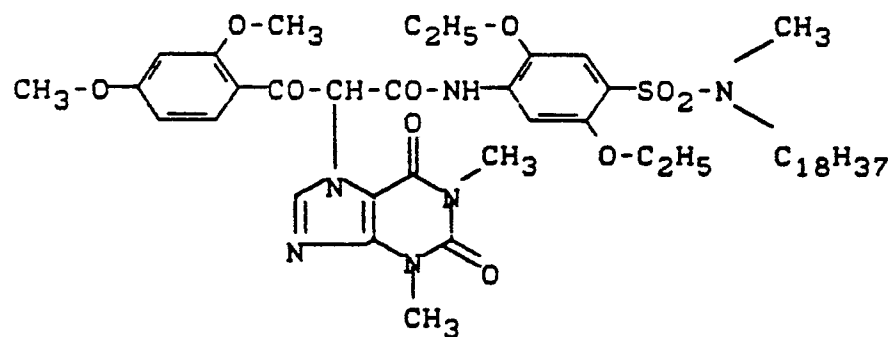
Y 1



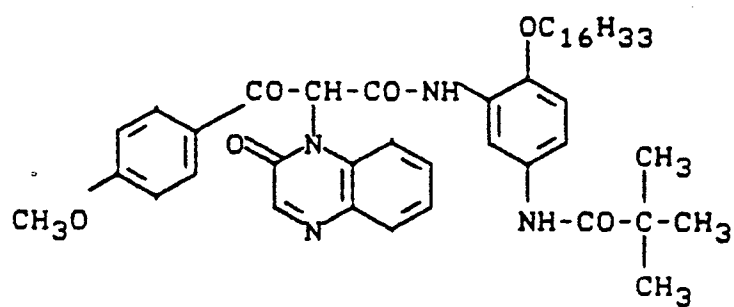
Y 2



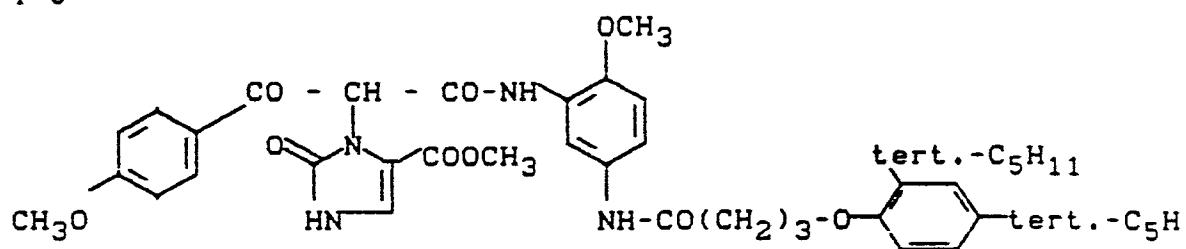
Y 3



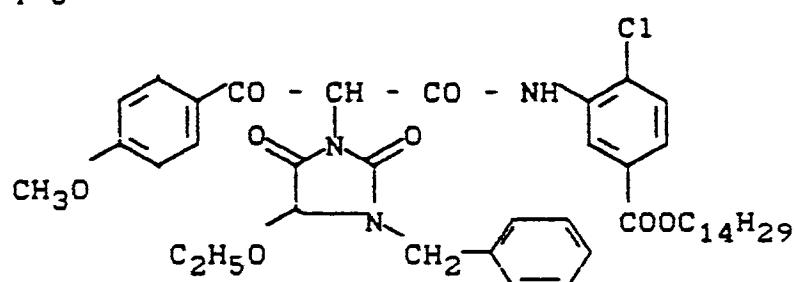
Y 4



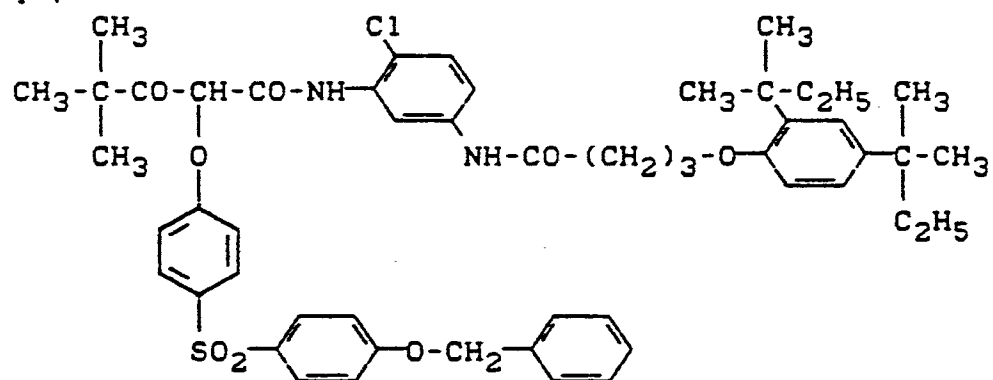
Y 5



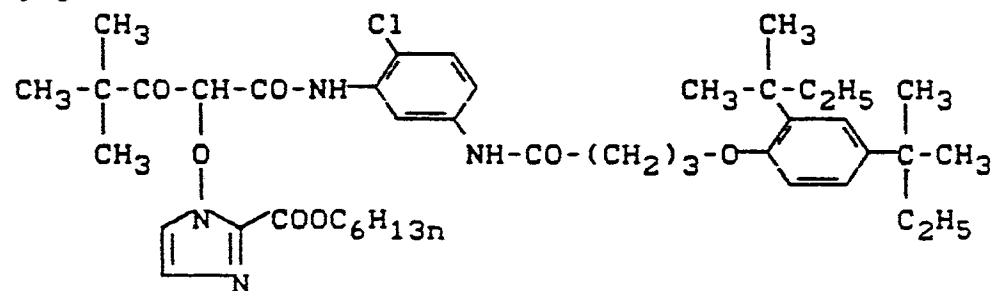
Y 6



Y 7



Y 8



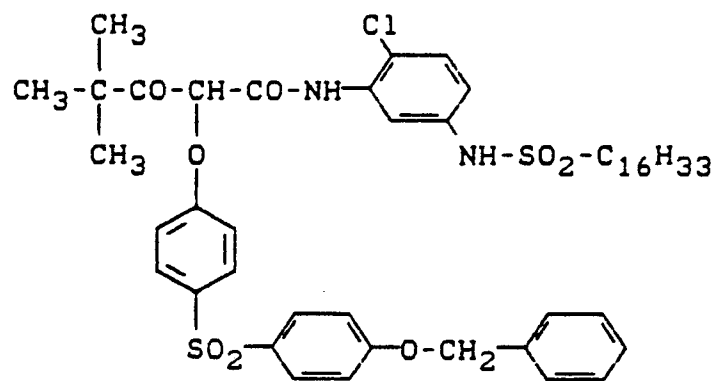
5

Y 9

10

15

20

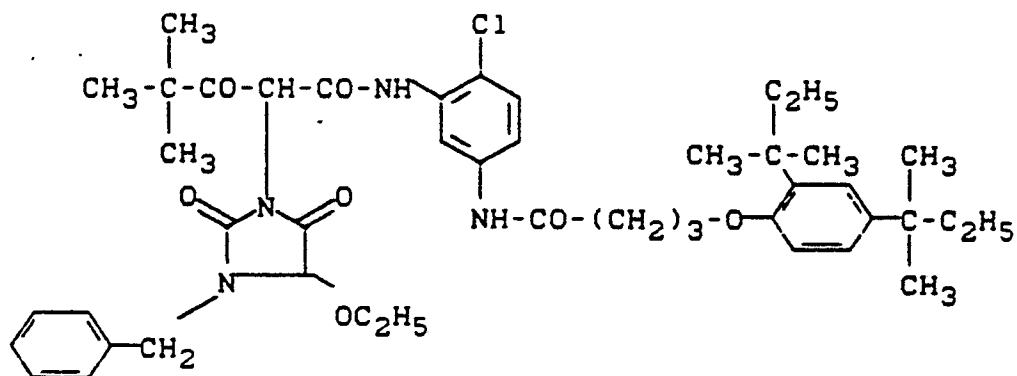


Y 10

25

30

35

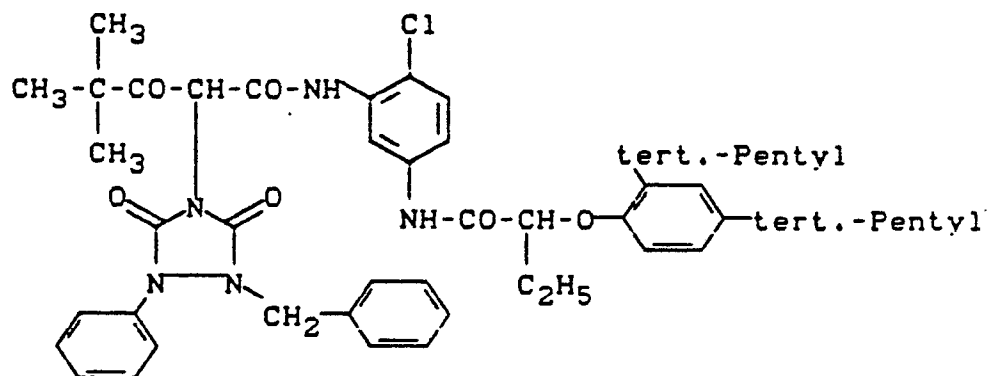


Y 11

40

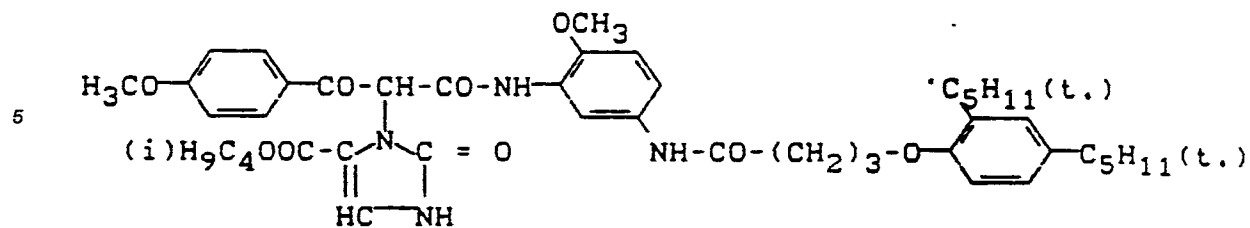
45

50

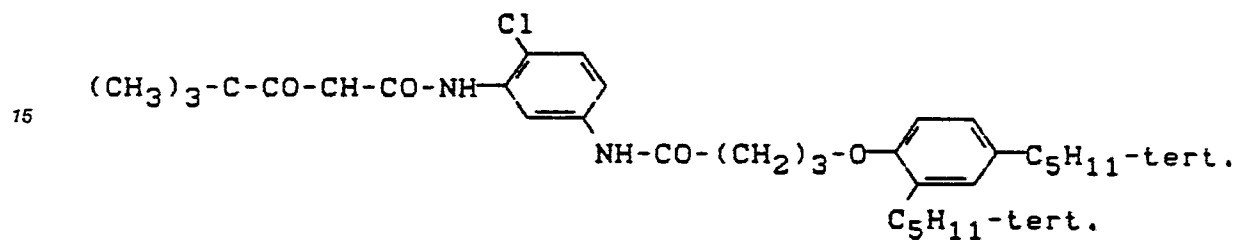


55

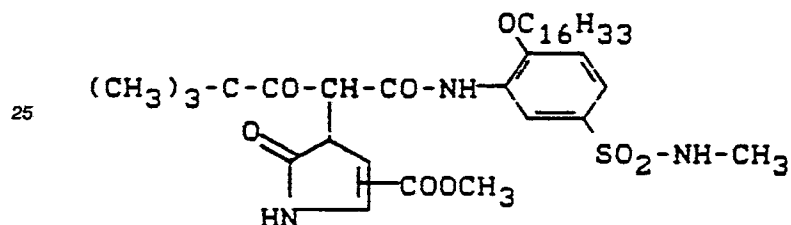
Y 12



Y 13

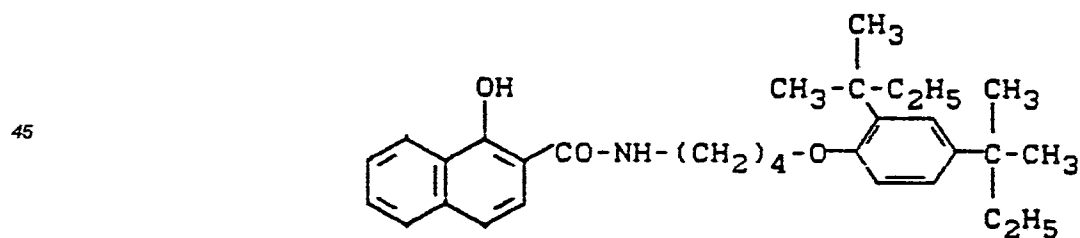


Y 14



Beispiele für besonders geeignete Blaugrünkuppler sind in folgender Tabelle angegeben:

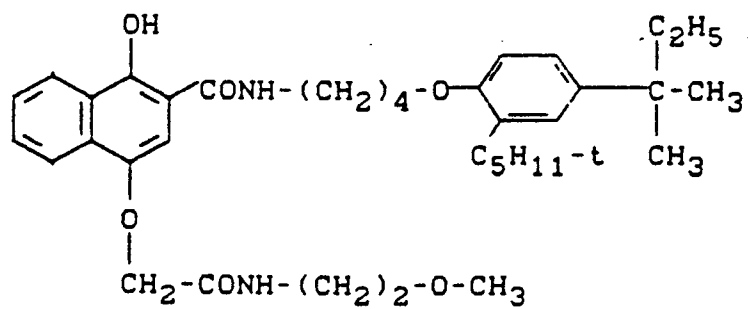
C 1



C 2

5

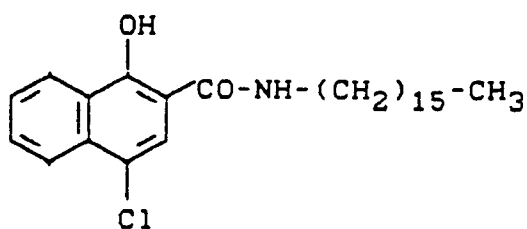
10



15

C 3

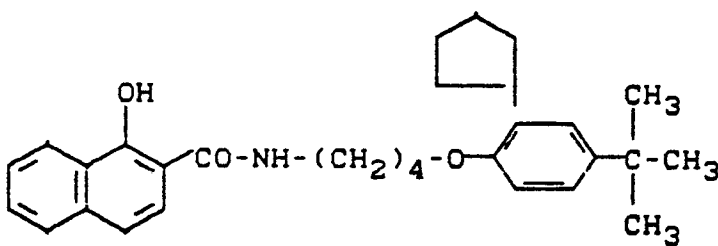
20



25

C 4

30

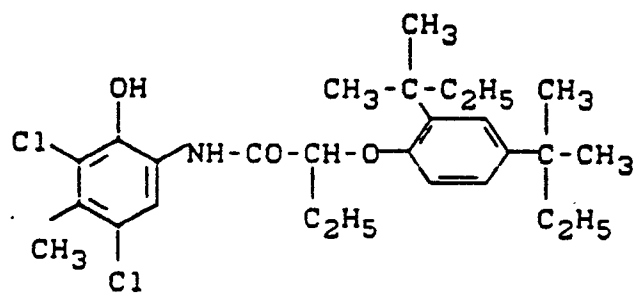


35

C 5

40

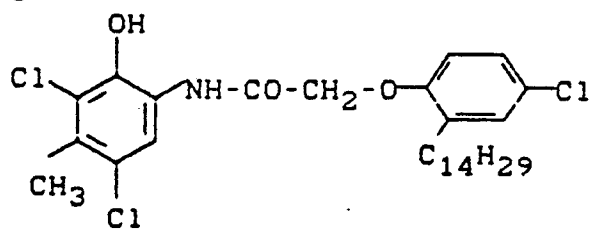
45



C 6

50

55



5

10

15

20

25

30

35

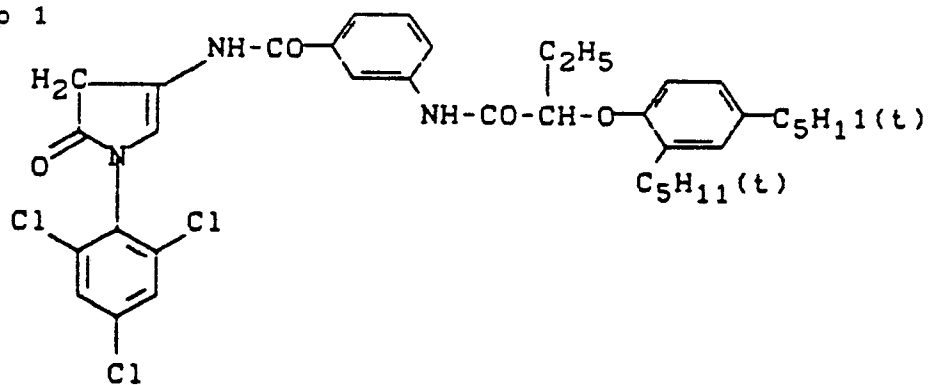
40

45

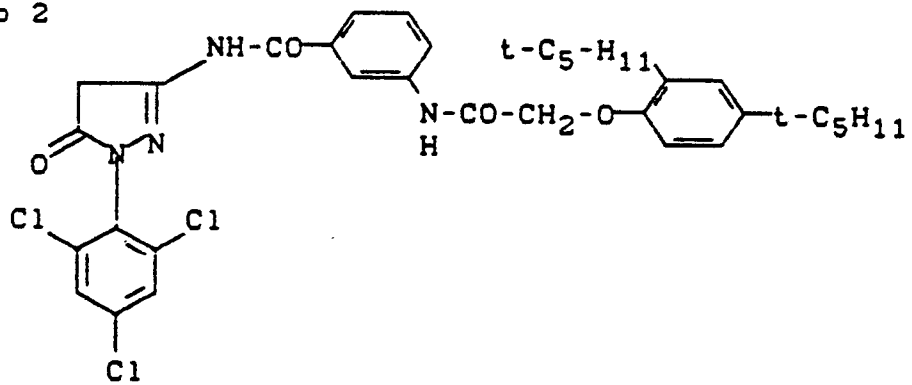
50

55

Pp 1



Pp 2



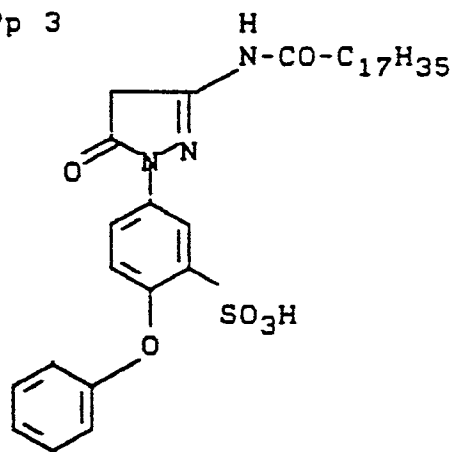
5

10

15

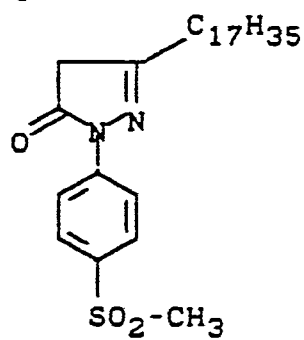
20

Pp 3



25

Pp 4

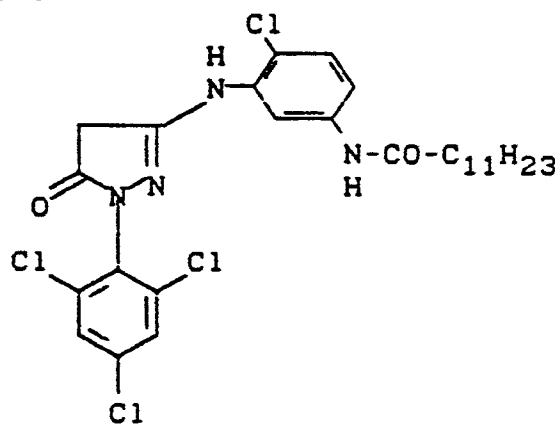


30

35

40

Pp 5



45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

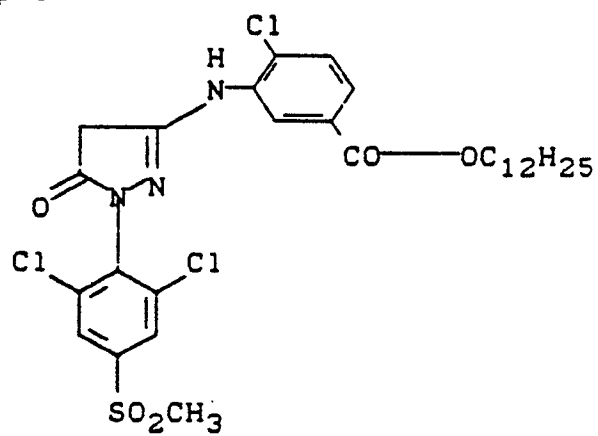
40

45

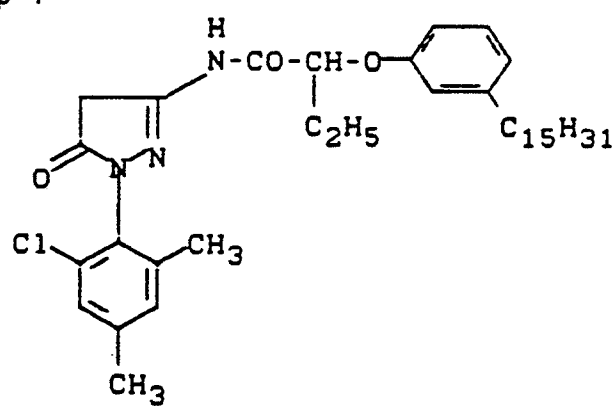
50

55

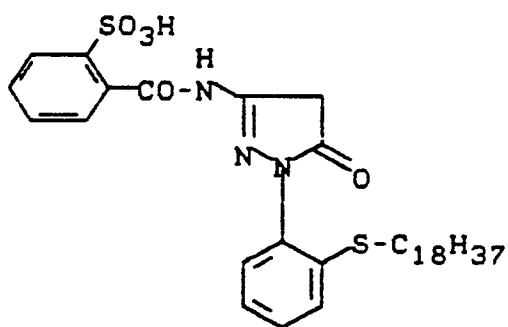
Pp 6



Pp 7

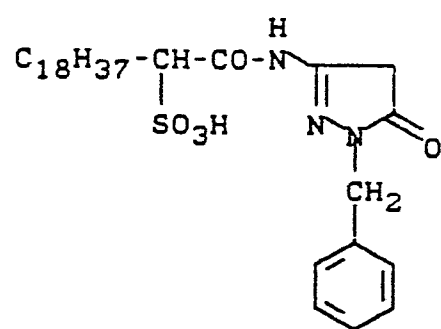


Pp 8



5

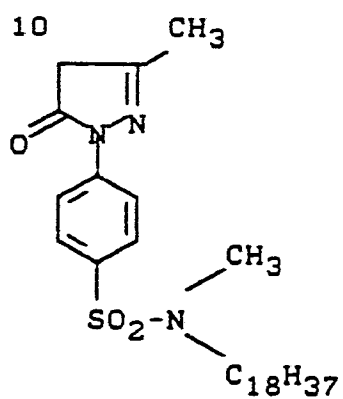
Pp 9



10

15

Pp 10

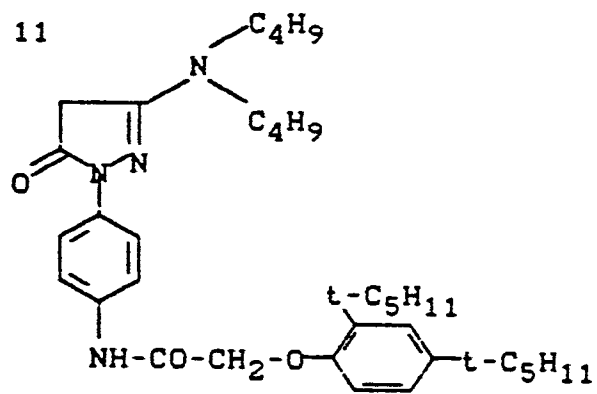


20

25

30

Pp 11

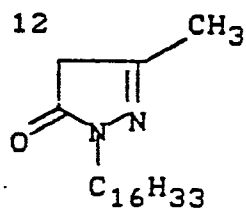


35

40

45

Pp 12



50

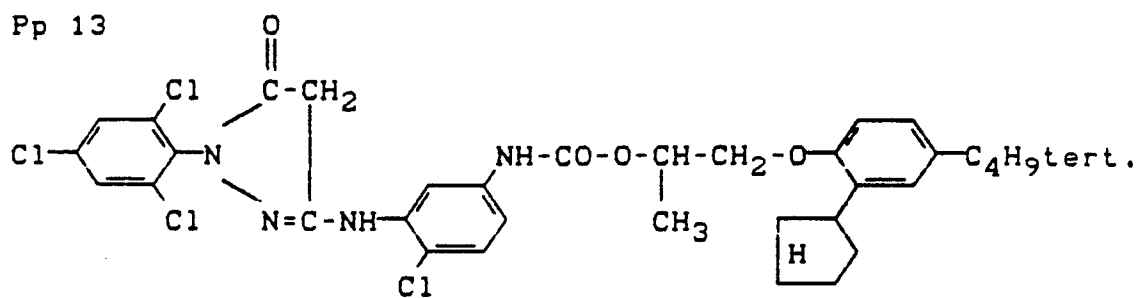
55

5

Pp 13

10

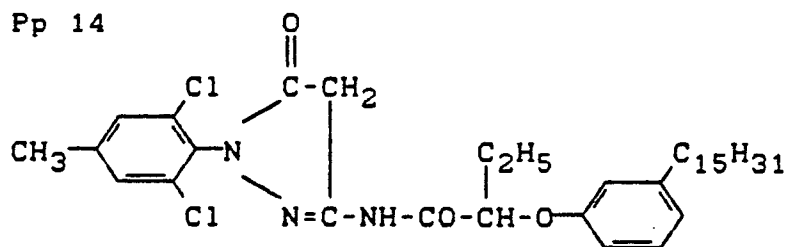
15



20

Pp 14

25

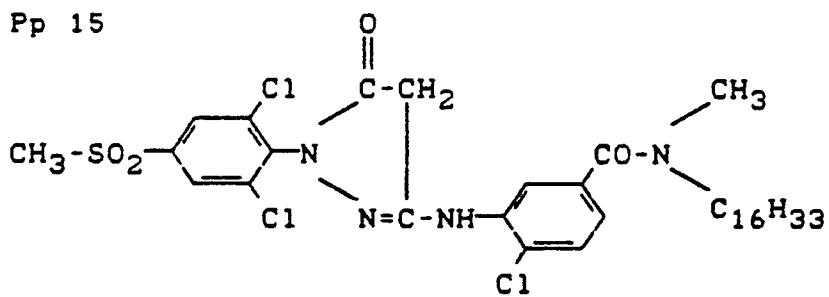


30

Pp 15

35

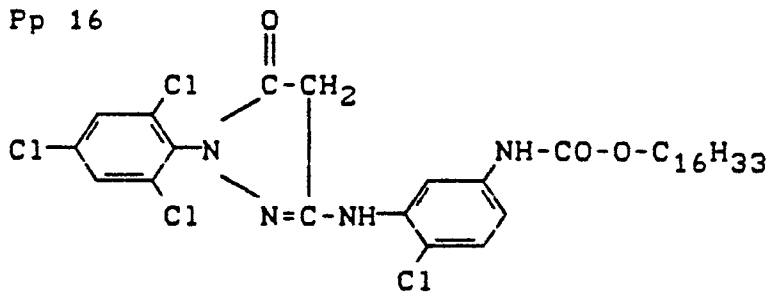
40



45

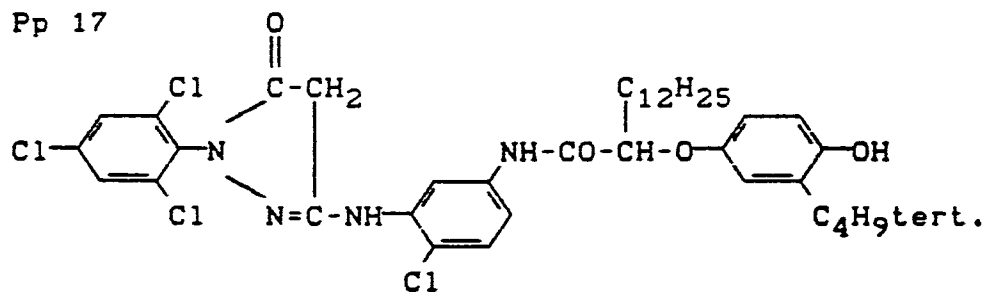
Pp 16

50

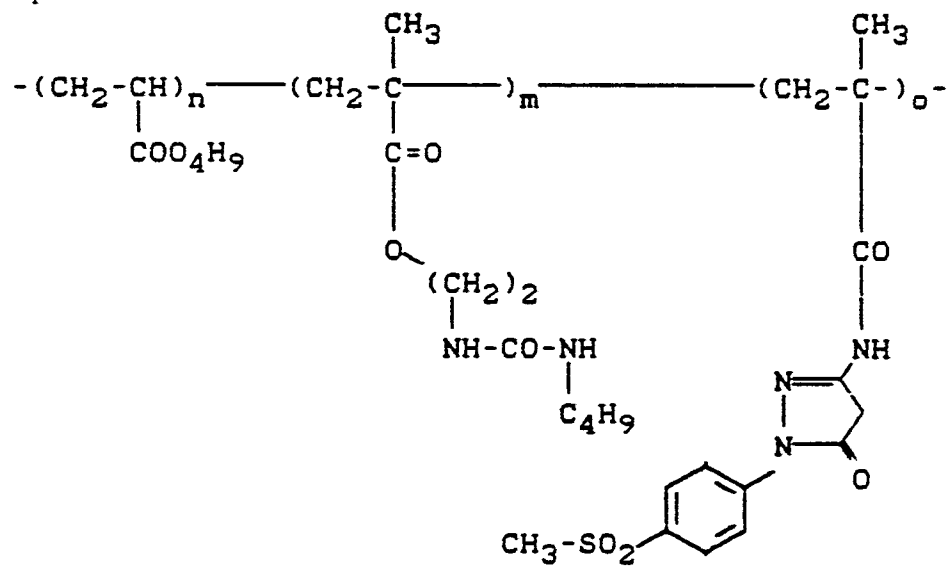


55

Pp 17



Pp 18

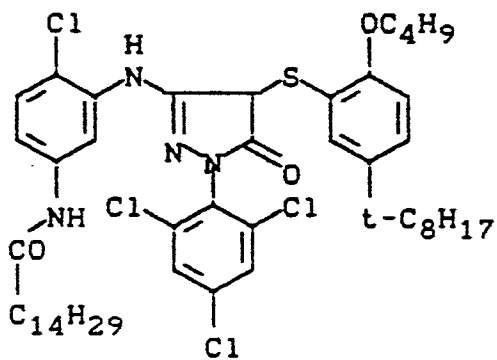


$n = 30-70 \%$

$m = 10-20 \%$

$o = 20-50 \%$

Pp 19



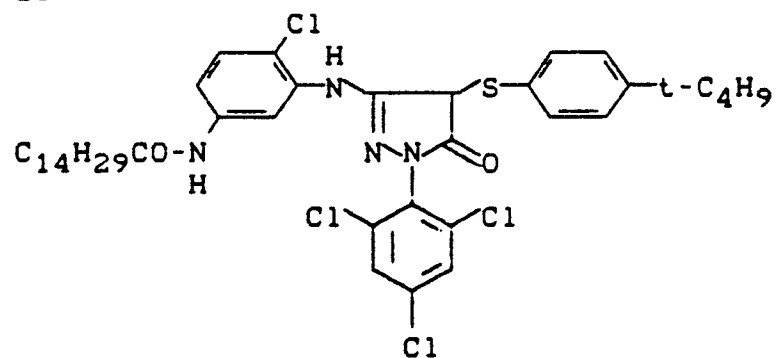
5

10

Pp 20

15

20

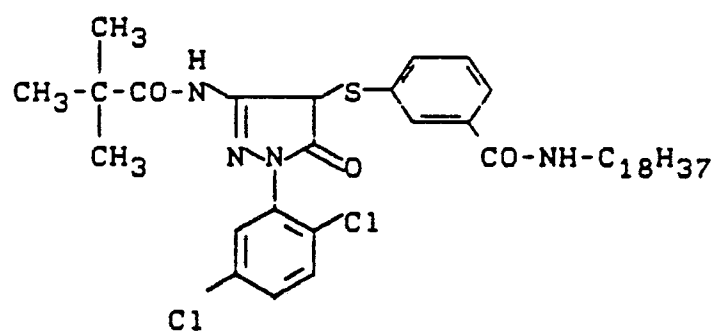


25

Pp 21

30

35

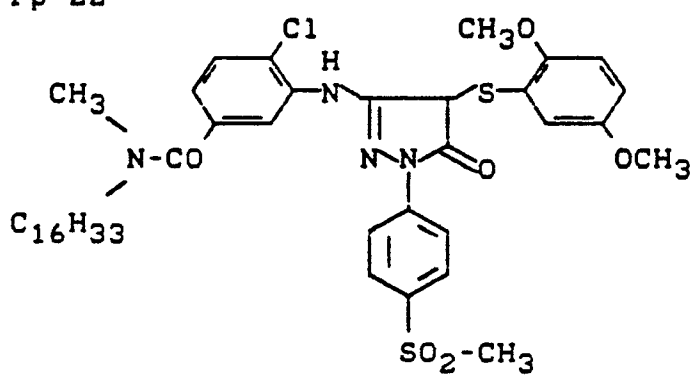


40

Pp 22

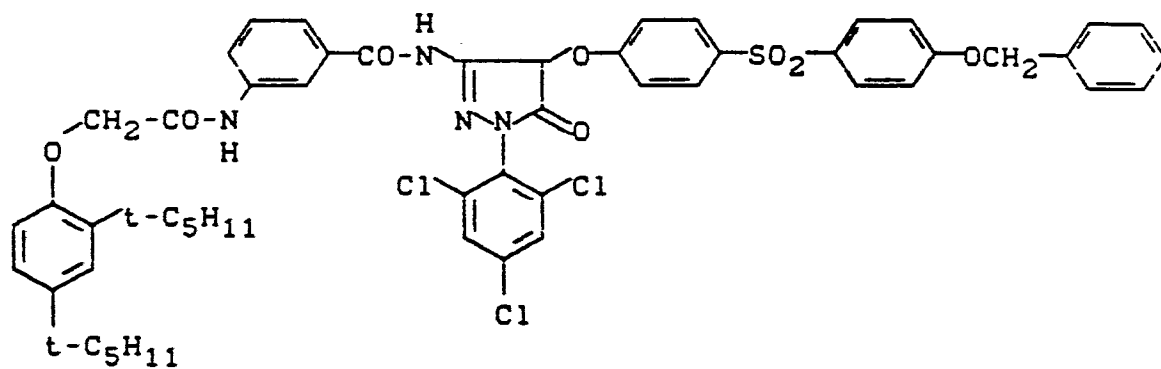
45

50

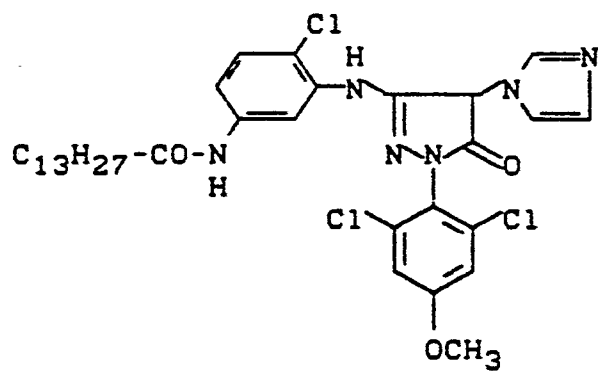


55

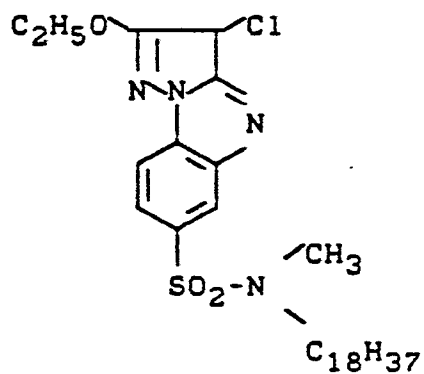
Pp 23



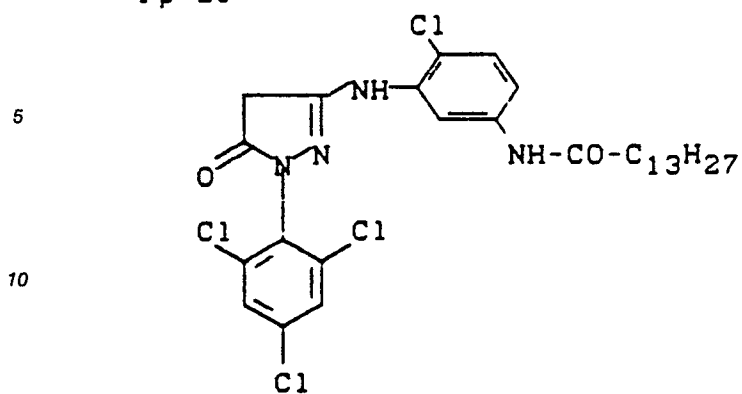
Pp 24



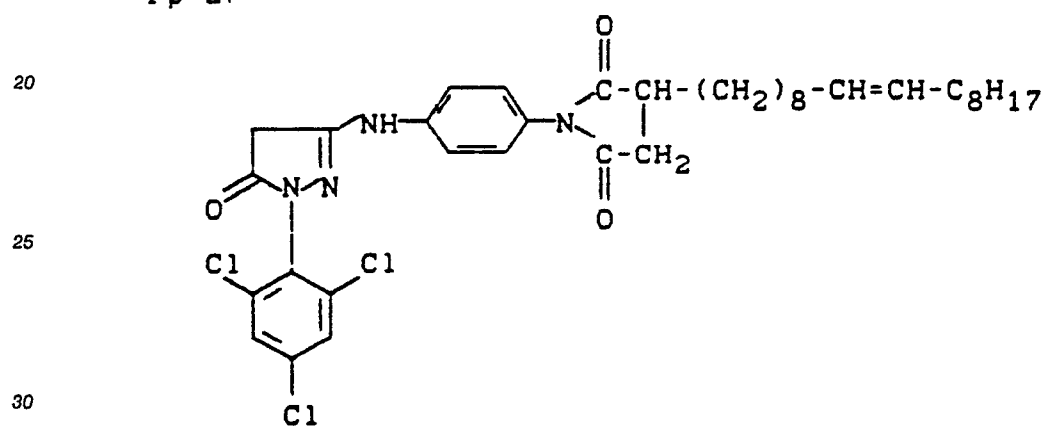
Pp 25



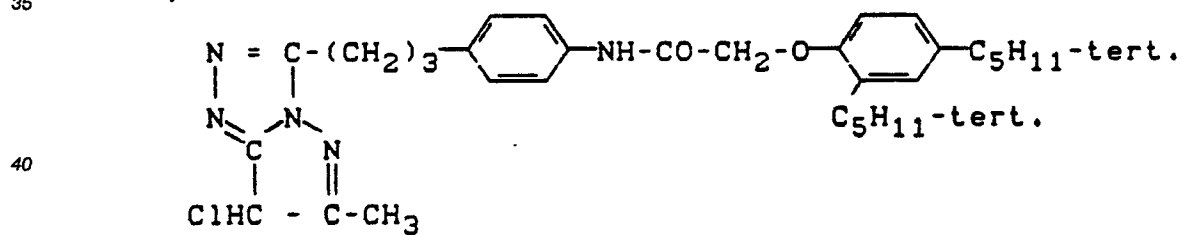
Pp 26



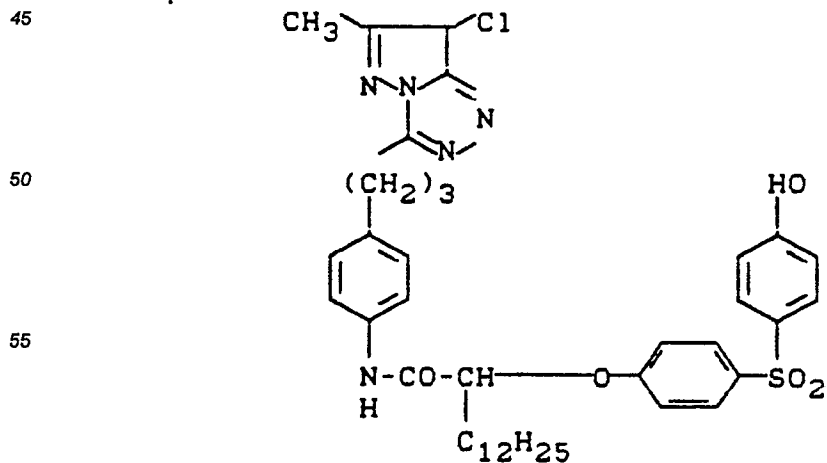
Pp 27



Pp 28

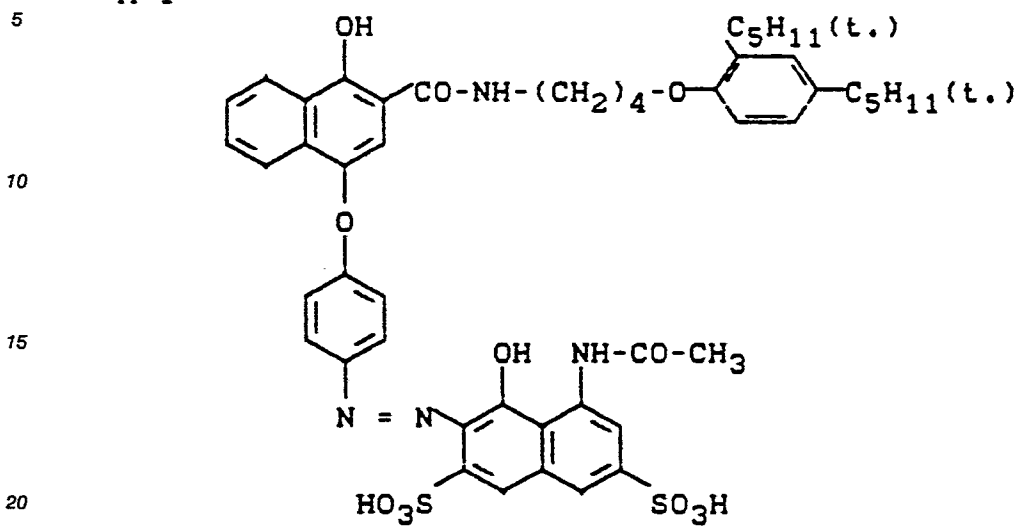


Pp 29

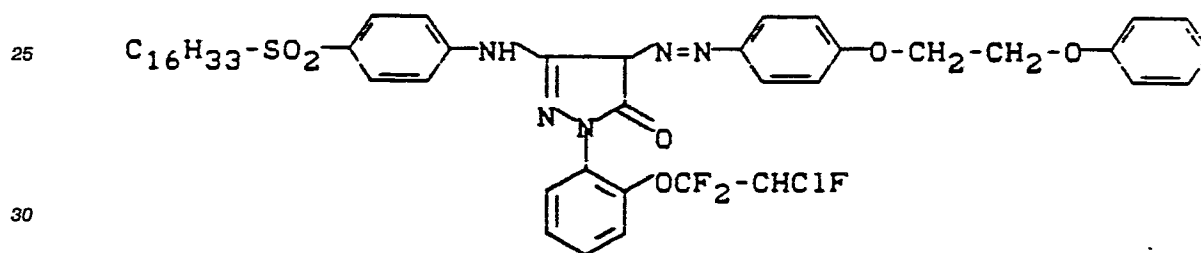


Geeignete Maskenkuppler sind im folgenden angegeben:

M 1

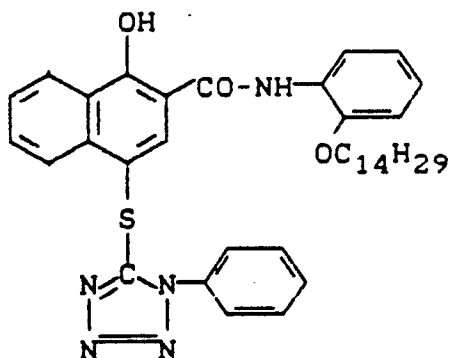


M 2

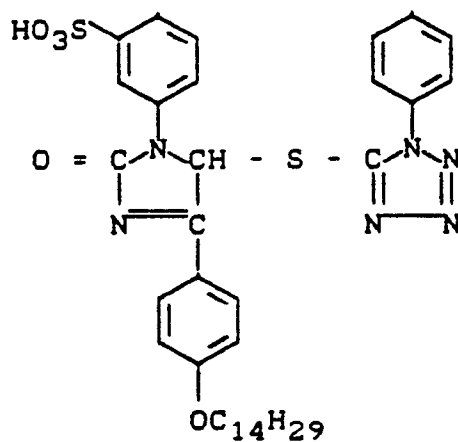


Geeignete DIR-Kuppler haben z.B. folgende Struktur:

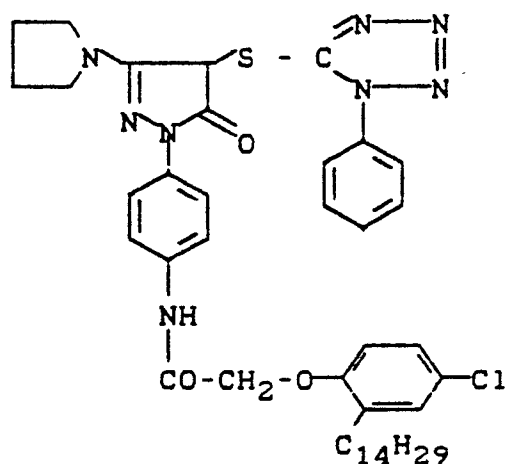
DIR 1



DIR 2



DIR 3



Die verwendeten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen können als Halogenid Chlorid, Bromid und Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 12 Mol-% aus AgI, zu 0 bis 50 Mol-% aus AgCl und zu 50 bis 100 % aus AgBr. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um überwiegend kompakte Kristalle, die z.B. kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen. Sie lassen sich dadurch kennzeichnen, daß sie im wesentlichen eine Dicke von mehr als 0,2µm aufweisen. Das durchschnittliche Verhältnis von Durchmesser zu Dicke ist bevorzugt kleiner als 8:1, wobei gilt, daß der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können alle oder einzelne Emulsionen

aber auch im wesentlichen tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 8:1 ist. Bei den Emulsionen kann es sich um monodisperse Emulsionen handeln, welche bevorzugt eine mittlere Korngröße von 0,3 µm bis 1,2µm aufweisen. Die Silberhalogenidkörner können einen geschichteten Kornaufbau und einen Halogenidgradienten aufweisen.

5 Die Emulsionen können chemisch sensibilisiert sein. Zur chemischen Sensibilisierung der Silberhalogenidkörner sind die üblichen Sensibilisierungsmittel geeignet. Besonders bevorzugt sind schwefelhaltige Verbindungen, beispielsweise Allylthiocyanat, Allylthioharnstoff und Thiosulfate. 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.
10 Koslowsky, Z.Wiss.Phot. 46, 65-72 (1951), beschrieben. Es ist ferner möglich, die Emulsionen mit Polyalkylenoxid-Derivaten zu sensibilisieren. Verwiesen wird weiter auf die oben angegebene Research Disclosure Nr. 17 643, Abschnitt III.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den für die erfindungsgemäßen Materialien verwendeten Silberhalogenidemulsionen um negativ arbeitende Silberhalogenidemulsionen. Diese ergeben
15 also bei üblicher Belichtung und Colornegativ-Verarbeitung ein negatives Bild, im Gegensatz zu direkt positiven, verschleierte oder unverschleierte Emulsionen.

Die Emulsionen können in an sich bekannter Weise optisch sensibilisiert werden, z.B. mit den üblichen Polymethinfarbstoffen, wie Neutrocyaninen, basischen oder sauren Carbocyaninen, Rhodacyaninen, Hemicyaninen, Styrylfarbstoffen, Oxonolen und ähnlichen. Derartige Sensibilisatoren sind von F.M. Hamer in
20 "The Cyanine Dyes and related Compounds", (1964), beschrieben. Verwiesen sei diesbezüglich insbesondere auf Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 18, Seiten 431 ff und auf die oben angegebene Research Disclosure Nr. 17 643, Abschnitt IV.

Es können die üblichen Antischleiermittel und Stabilisatoren verwendet werden. Als Stabilisatoren sind besonders geeignet Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit
25 Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. in dem Artikel von Birr, Z.Wiss.Pho. 47, 1952), S. 2-58, beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren und Antischleiermittel sind in der oben angegebenen Research Disclosure Nr. 17 643 in Abschnitt IV angegeben. Geeignete Verbindungen zur Verbesserung der Formalinbeständigkeit sind in der US-A 464 463 angegeben.

Das Aufzeichnungsmaterial kann auch Stabilisatoren für den Schutz des entwickelten Bildes enthalten,
30 etwa Stabilisatoren gegen die Einwirkung von sichtbarem Licht, UV-Absorber gegen kurzwellige Strahlung sowie Verbindungen zur Verbesserung der Lagerungsstabilität. Die Substanzen werden den Mehrschichtaufbauten als Emulgate oder in polymerer Form zugesetzt. Sie können beim Emulgieren der Farbkomponenten auch direkt in der Ölphase der Kuppler gelöst werden

Geeignete Stabilisatoren gegen Licht und UV-Licht sowie zur Verbesserung der Lagerstabilität sind z.B.
35 folgende Verbindungen

40

45

50

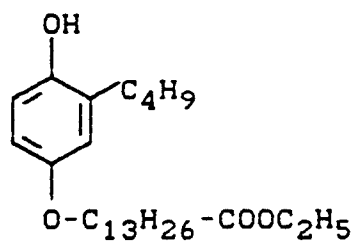
55

5

ST 1

10

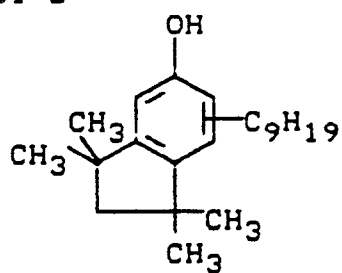
15



ST 2

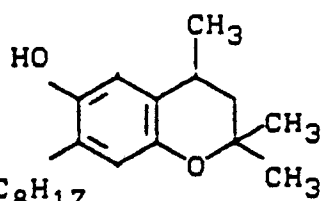
20

25



ST 3

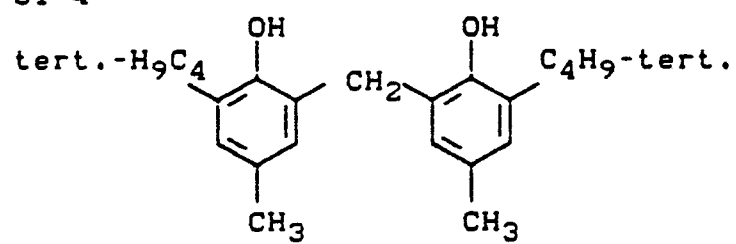
30

tert.-C₈H₁₇

35

ST 4

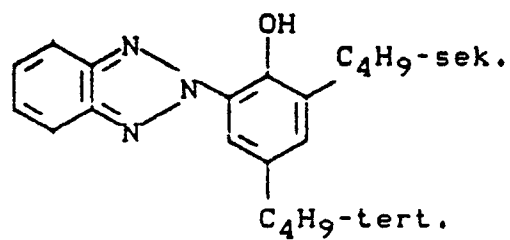
40



45

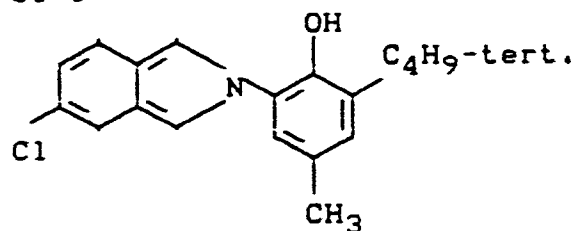
ST 5

50

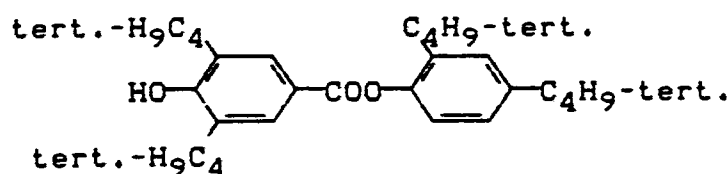


55

ST 6



ST 7



Die Bestandteile des fotografischen Materials können nach üblichen, bekannten Methoden eingearbeitet werden. Wenn es sich um wasser-oder alkalilösliche Verbindungen handelt, können sie in Form von wäßrigen Lösungen, gegebenenfalls unter Zusatz von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Aceton oder Dimethylformamid, zugesetzt werden. Wenn sie wasser-bzw. alkalionlöslich sind, können sie in an sich bekannter Weise in dispergierter Form in die Aufzeichnungsmaterialien eingearbeitet werden. Zum Beispiel kann man eine Lösung dieser Verbindungen in einem niedrig siedenden organischen Lösungsmittel direkt mit der Silberhalogenidemulsion oder zunächst mit einer wäßrigen Gelatinelösung vermischen und darauf das organische Lösungsmittel entfernen. Die so erhaltene Dispersion der jeweiligen Verbindung kann anschließend mit der Silberhalogenidemulsion vermischt werden. Gegebenenfalls verwendet man zusätzlich noch sogenannte Ölformer, in der Regel höhersiedende organische Verbindungen, die die zu dispergierenden Verbindungen in Form öligler Tröpfchen einschließen.

Verwiesen wird in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die US-Patentschriften 2 322 027, 2 533 514, 3 689 271, 3 764 336 und 3 765 897. Es ist auch möglich, z.B. Kuppler in Form beladener Latices einzubauen, siehe DE-OS 2 541 274 und EP-A 14 921. Weiterhin können die Bestandteile auch als Polymere im Material festgelegt werden, siehe z.B. DE-OS 2 044 992, US 3 370 952 und US 4 080 211.

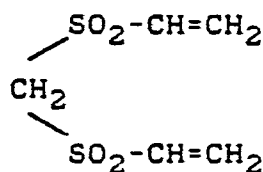
Für die erfindungsgemäßen Materialien können die üblichen Schichtträger verwendet werden, siehe Research Disclosure Nr. 17 643, Abschnitt XVII.

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen filmbildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere Gelatine, Begußhilfsmittel und Weichmacher können verwendet werden. Verwiesen wird auf die in der oben angegebenen Research Disclosure 17 643 in Abschnitt IX, XI und XII angegebenen Verbindungen.

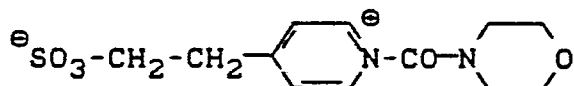
Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des heterocyclischen Ethenimins und des Acryloyltyps. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 2 218 009 zu härten, um farbfotografische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung geeignet sind. Es ist ferner möglich, die fotografischen Schichten mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 439 551, 2 225 230, 2 317 672 und aus der oben angegebenen Research Disclosure 17 643, Abschnitt XI bekannt.

Bekannte Härtungsmittel sind z.B.

H 1



H 2



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

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder durch bildmäßige Belichtung und Farbentwicklung des erfindungsgemäßen Materials.

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

Nach der Farbentwicklung wird das Material üblicherweise gebleicht und fixiert. Bleichung und Fixierung können getrennt voneinander oder auch zusammen durchgeführt werden. Als Bleichmittel können die üblichen Verbindungen verwendet werden, z.B. Fe³⁺-Salze und Fe³⁺-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

Die folgenden Beispiele, die bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beschreiben, sollen die Erfindung näher erläutern. Prozentangaben bedeuten, wenn nicht anders angegeben, Gewichtsprozent.

Beispiel 1

Es wurde ein Schichtaufbau hergestellt, indem auf einen Schichtträger in Form eines mit einer Substratschicht versehenen Polyethylenpapiers nacheinander die nachfolgend beschriebenen Schichten aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

a) eine blausensibilisierte Silberchloridbromidemulsion (10 g AgNO₃/100 g) der der Gelbkuppler der Formel Y 8 zugesetzt wurde. Der Gelbkuppler wurde vor dem Zusatz mit 50 % Tricresylphosphat in einer 5 %igen Gelatinelösung emulgiert. Das Verhältnis Gelbkuppler zu Gelatine betrug 1:0,75. Das Verhältnis Silber zu Kuppler betrug 1:1,2 und der Silberauftrag entsprach 0,55 g AgNO₃/m².

b) Eine Gelatine-Schutzschicht mit einem Auftrag von 1,2 g Gelatine.

c) Eine grünsensibilisierte Silberchloridbromidemulsion (10 g Silbernitrat/100 g) mit 0,44 g des Purpurkupplers der Formel Pp 26. Der Purpurkuppler wurde vor dem Zusatz mit 50 % Dibutylphthalat in einer 5 %igen Gelatinelösung emulgiert (Verhältnis Kuppler zu Gelatine = 1:0,75). Der kupplerhaltigen Phase wurde zusätzlich ein Lichtstabilisator der Formel ST 1 in einer Menge von 50 %, bezogen auf den Kuppler, zugesetzt.

Das Verhältnis Silber zu Kuppler betrug 1:0,8. Zusätzlich wurde der Schicht noch das Hydrochinon--Derivat der Formel 2.2 in einer Menge von 7 Gew.-%, bezogen auf den Kuppler zugesetzt. Die Hydrochinon-Verbindung wurde als Gelatineemulgat mit 100 % Tolylphosphat eingebracht.

Der Silberauftrag der Schicht betrug 0,55 g.

d) Eine UV-Schutzschicht.

Dafür wurde 1 g des UV-Absorbers ST 6 und 9 g des UV-Absorbers ST 5 mit 10 g Tricresylphosphat in einer 5 %igen Gelatinelösung in üblicher Weise emulgiert. Das UV-Absorber/Gelatine-Verhältnis betrug 1:1. Der Auftrag beider UV-Absorber zusammen betrug 0,75 g/m².

e) Eine rotsensibilisierte Silberchloridbromidemulsion (10 g AgNO₃/100 g), der ein Blaugrünkuppler der Formel C 9 zugesetzt wurde. Der Kuppler wurde mit 50 % Dibutylphthalat in einer 5 %igen Gelatinelösung einemulgiert (Verhältnis Kuppler zu Gelatine = 1:0,75). Das Verhältnis Silber/Kuppler betrug 1:1. Silberauftrag: 0,4 g.

f) Eine Gelatine-Schutzschicht mit einem Auftrag von 1,5 g Gelatine/m².

Anschließend wurde der so erhaltene Aufbau mit einer 1 %igen Härtungslösung soweit gehärtet, daß sich nach dem Durchgang durch den nachstehend beschriebenen Entwicklungsprozeß eine Wasseraufnahme des Aufbaus von 26 bis 34 g/m² ergab. Als Härtungsmittel wurde die Verbindung H 1 eingesetzt.

Der so erhaltene Schichtaufbau wurde dann durch die erfindungsgemäßen Zusätze zu den Schutzschichten b) und d) gemäß nachstehender Tabelle variiert.

Die so erhaltenen Materialien wurden hinter Blau-, Grün- und Rotfiltern bildmäßig belichtet und folgender Verarbeitung unterworfen:

5	Farbentwicklungsverfahren	Temperatur (°C)	Zeit
10	1. Farbentwicklung	33	3 min 30 s
	2. Bleichfixieren	33	1 min 30 s
	3. Waschen mit Wasser	26	2 min
15	4. Trocknen		

Die entsprechenden Bäder haben folgende Zusammensetzungen:

20 Farbentwicklungslösung

Benzylalkohol 15 ml
 Kaliumcarbonat 30 g
 Kaliumbromid 0,5 g
 25 Hydroxylaminsulfat 2 g
 Natriumsulfit 2 g
 Diethylentriamin 1 g
 N-Ethyl-N-β-methansulfonamidoethyl-3-methyl-4-aminoanilinsulfat 4,5 g
 auffüllen mit Wasser auf 1 l

30

Bleich-/Fixierlösung

Ammoniumthiosulfat (70 %) 150 ml
 35 Natriumsulfit 5 g
 Na[Fe (EDTA)] 40 g
 EDTA 4 g
 auffüllen mit Wasser auf 1 l

Die so erhaltenen Proben wurden ausgemessen und bei Tageslicht entsprechend der DIN-Norm 54003
 40 mit 15×10^6 lxh belichtet, um das Maß der Ausbleichung feststellen zu können. Danach wurden die
 prozentualen Dichterückgänge bei den ursprünglichen Dichten $D = 1,1$ und $D = 0,7$ bestimmt. Die
 Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle:

45

50

55

Tabelle

Ver- such	Schicht d		Schicht b		proz.Dichterückgang bei D = 0,7		proz.Dichterückgang bei D = 1,1				
	Hydrochinon Verb. Menge	Indol Verb. Menge	Hydrochinon Verb. Menge	Indol Verb. Menge	Blau- Grün- Rotbel.	Blau- Grün- Rotbel.	Blau- Grün- Rotbel.				
A, Ver- gleich	-	-	-	-	-16	-38	-19	-14	-24	-17	
B, Ver- gleich	2.2	80	-	-	-16	-37	-20	-14	-24	-17	
C, Er- dung	2.2	80	1.17	80	-	-14	-25	-19	-12	-18	-16
D, Ver- gleich	-	-	1.17	80	-	-15	-34	-21	-13	-23	-16
E, Er- findung	2.2	80	1.18	70	-	-14	-24	-20	-12	-17	-16
F, Er- findung	2.2	80	1.17	40	-	-14	-30	-20	-13	-20	-15
G, Er- findung	2.2	80	1.17	"	2.2	80	1.17	50	-12	-16	-16
H, Er- findung	2.2	80	1.18	70	-	-	-13	-21	-20	-15	-17
	2.5	100									
J, Er- findung	2.2	80	1.1	70	-	-	-14	-25	-20	-18	-16

Die Mengen sind jeweils angegeben in mg/m²

Anhand der Versuchsergebnisse, die in der Tabelle dargestellt wurden, ist deutlich zu erkennen, daß die erfindungsgemäße Kombination der Indol-Verbindungen mit Hydrochinon-Verbindungen eine deutlich verbesserte Lichtstabilität des Purpurfarbstoffs, aber auch des Gelbfarbstoffes, des fotografischen Aufbaus ergibt.

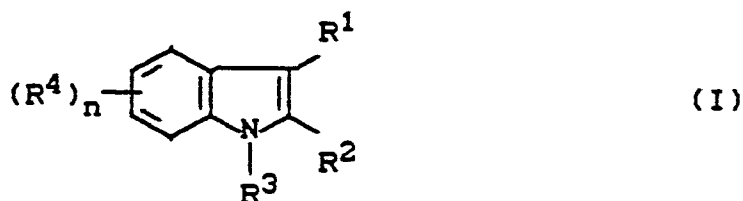
55

Jede der beiden Substanzen allein zeigt keine nennenswerte Verbesserung der Lichtstabilität bei Gelb und Purpur.

Ansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer dieser Schicht zugeordneten Purpurfarbkuppler, dadurch gekennzeichnet, daß in wenigstens einer Schicht S, die keinen Purpurfarbkuppler enthält, wenigstens ein diffusionsfestes Indol-Derivat und wenigstens ein diffusionsfestes Hydrochinon-Derivat enthalten sind.

2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Indol-Derivat folgender Formel I entspricht

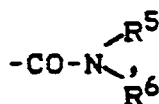


worin bedeuten

R¹ H, Halogen, Alkyl, Aryl, Amino, NHSO₂X, NH-COX, NH-SO₂NR⁵R⁶, NHCONR⁵R⁶

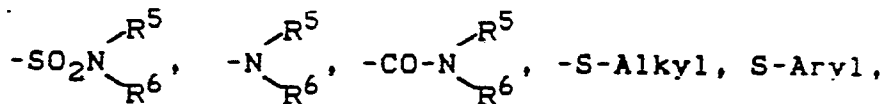
X organischer Rest,

R² H, Alkyl, Aryl, -COOR⁵,



R³ H, Alkyl, Aryl, Acyl, -SO₂-Alkyl, -SO₂-Aryl,

R⁴ H, Halogen, Nitro, Alkyl, Alkoxy, -NH-SO₂-Alkyl, -NH-SO₂-Aryl, -NH-CO-Alkyl, -NH-CO-Aryl,



-SO₂-Alkyl, -SO₂-Aryl,

R⁵ H, Alkyl, Aryl

R⁶ H, Alkyl, Aryl,

n 0 oder ganze Zahl von 1 bis 4,

mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Reste R¹ bis R⁶ eine diffusionsfestmachende Ballastgruppe enthält.

3. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß bedeuten

R¹ Wasserstoff oder NH-SO₂-X

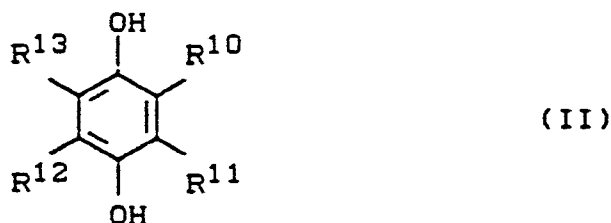
R² Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder CO-NH-X

R³ Wasserstoff

R⁴ Wasserstoff, Halogen, Alkoxy oder eine Ballastgruppe

X einen nichtfarbigen Rest.

4. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrochinon-Derivat folgender Formel II entspricht



worin bedeuten

R^{10} , R^{12} : gleich oder verschieden, nämlich Wasserstoff, Alkyl, insbesondere mit 1 bis 18 C-Atomen, COR^{14} , $R^{15}-COOR^{16}$ oder SO_3H

R^{11} Wasserstoff, Alkyl, insbesondere mit 4 bis 20 C-Atomen oder $R^{15}COOR^{16}$

5 R^{13} Wasserstoff oder Alkyl mit 1-8 C-Atomen

R^{14} Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen

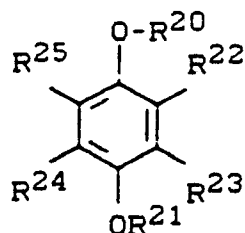
R^{15} Alkyl mit 3 bis 20 C-Atomen

R^{16} Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl

10 mit der Maßgabe, daß die Summe der C-Atome der Substituenten R^{10} bis R^{15} einschließlich weiterer Substituenten zwischen 8 und 36 liegt.

5. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrochinon-Derivat folgender Formel III entspricht

15



(III)

20

worin bedeuten

R^{20} Alkyl mit 1-10 C-Atomen oder $CO-R^{26}$

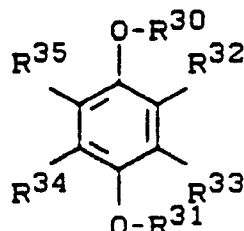
25 R^{21} H oder R^{20}

R^{22} - R^{25} gleich oder verschieden, Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen

R^{26} Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen.

6. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrochinon-Derivat folgender Formel IV entspricht

30



(IV)

35

worin bedeuten

40 R^{30} $R^{36}-COOR^{37}$

R^{31} Wasserstoff oder R^{30}

R^{32} - R^{35} gleich oder verschieden, Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen

R^{36} Polymethylen mit 3 bis 20 C-Atomen

R^{37} (Poly)Methylen mit 1 bis 8 C-Atomen.

45

7. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufzeichnungsmaterial in folgender Reihenfolge auf einem Schichtträger wenigstens jeweils eine blau-, eine grün- und eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht mit zugeordneten Farbkupplern enthält.

8. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die grüempfindliche Schicht von der blau- und der rotempfindlichen Schicht jeweils durch eine Schicht S getrennt wird.

50

9. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht S kein lichtempfindliches Silberhalogenid enthält.

10. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich in der Schicht S eine UV-absorbierende Verbindung enthalten ist.

55

11. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht S benachbart zu einer einen Purpurfarbkuppler enthaltenden Schicht angeordnet ist.

12. Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder durch bildmäßige Belichtung und Farbentwicklung eines Aufzeichnungsmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß ein Aufzeichnungsmaterial gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11 verwendet wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55