

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 255 892
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87110513.6

(51) Int. Cl. 4: **G03C 1/30**, **G03C 7/38**,
G03C 7/36

(22) Anmeldetag: 21.07.87

(30) Priorität: 02.08.86 DE 3626221

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.02.88 Patentblatt 88/07

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

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

(72) Erfinder: **Mäder, Helmut, Dr.**
Theodor-Storm-Weg 1
D-5068 Odenthal(DE)
Erfinder: **Himmelmann, Wolfgang, Dr.**
Im Ziegelfeld 7
D-5090 Leverkusen 3(DE)
Erfinder: **Liebe, Werner, Dr.**
Am Thelenhof 28
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Renner, Günter, Dr.**
Wagnerstrasse 50
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Sobel, Johannes, Dr.**
Willi-Baumeister-Strasse 9
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Wolff, Erich, Dr.**
Balkhauser Weg 6
D-5650 Solingen(DE)

(54) **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung farbiger Aufsichtsbilder.**

(57) Farbige Aufsichtsbilder mit geringem und stabilem Gelbschleier können durch chromogene Entwicklung hergestellt werden mit einem Aufzeichnungsmaterial, das auf einem lichtreflektierenden Schichtträger mindestens drei darauf angeordnete Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit und zugeordneten Farbkupplern enthalten, wobei der blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht ein spezieller 2-Äquivalentgelbkuppler (Formel II) und ein spezieller Weißkuppler (Formel III) zugeordnet ist und wobei die Bindemittelschichten mit einem Soforthärtungsmittel (Formel I) gehärtet sind.

EP 0 255 892 A2

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung farbiger Aufsichtsbilder

Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem lichtreflektierenden Schichtträger und mindestens drei darauf angeordneten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit, denen ein Blaugrünekuppler, ein Purpurkuppler und ein Gelbkuppler jeweils spektral zugeordnet ist und die mit einem carboxylgruppenaktivierenden Härtungsmittel gehärtet sind. Durch Auswahl spezieller Gelbkuppler und Verwendung von Weißkupplern wird ein Aufzeichnungsmaterial erhalten, das farbneutrale Bilder mit hoher Lagerstabilität und geringem Schleier (Dmin) des gelben Teilfarbenbildes liefert.

Es ist bekannt, farbfotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d.h. dadurch, daß man bildmäßig belichtete Silberhalogenidemulsionsschichten in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen - sogenannter Farbentwickler - entwickelt, wobei das in Übereinstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxidationsprodukt der Entwicklersubstanzen mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes reagiert. Als Farbentwickler werden gewöhnlich aromatische, primäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen, insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, verwendet.

Zu den vielfältigen Anforderungen, die an die Farbkuppler gerichtet sind, gehören neben der ausreichenden Kupplungsreaktivität und der geeigneten Spektralabsorption der aus ihnen erzeugten Farbstoffe auch die Eigenschaft, bei Farbentwicklung einen möglichst geringen Farbschleier (Dmin) zu erzeugen. Letzteres ist insbesondere bei Aufzeichnungsmaterialien zur Herstellung von Aufsichtsbildern von Bedeutung.

Für die Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes werden wegen der günstigen spektralen Eigenschaften und wegen anderer Vorzüge häufig 2-Äquivalentkuppler verwendet, die sich von Pivaloylacetanilid ableiten.

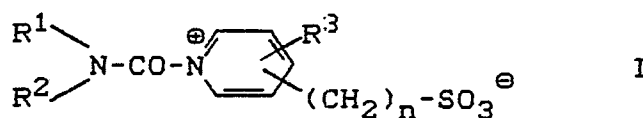
Jedoch besteht ein in der Praxis noch nicht befriedigend gelöstes Problem darin, daß der Grundsleier der 2-Äquivalent-Gelbkuppler in der Regel höher ist als derjenige der entsprechenden 4-Äquivalentkuppler, und zwar ist dieser Grundsleier je nach Art der abspaltbaren Gruppen mehr oder weniger ausgeprägt, und dieses Verhalten ist unabhängig von der Konstitution des entsprechenden Gelbkupplers. Weiterhin läßt auch die Schleierstabilität der 2-Äquivalent-Gelbkuppler, insbesondere bei Lagerung bei erhöhter Temperatur des belichteten, unverarbeiteten fotografischen Materials immer noch zu wünschen übrig, obwohl zahlreiche Versuche unternommen worden sind, die Schleierstabilität durch Verwendung neuer abspaltbarer heterocyclischer Gruppen zu verbessern.

Die Neigung zur Ausbildung von Farbschleier ist im Fall der von Pivaloylacetanilid abgeleiteten 2-Äquivalentkuppler besonders ausgeprägt, wenn für die erforderliche Härtung der Bindemittelschichten sogenannte Soforthärter, die auch als carboxylgruppenaktivierende Härtungsmittel bezeichnet werden, verwendet worden sind. Derartige Härtungsmittel haben sich aber wegen ihrer rasch erfolgenden Härtungswirkung als höchst vorteilhaft erwiesen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein Silberhalogenid und Farbkuppler enthaltendes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial anzugeben, dessen Bindemittelschichten mit einem carboxylgruppenaktivierenden Härtungsmittel gehärtet sind, und mit dem durch chromogene Entwicklung farbige Aufsichtsbilder mit einem möglichst geringen Schleier (Dmin) des gelben Teilfarbenbildes hergestellt werden können. Es wurde gefunden, daß bei Verwendung einer speziellen Gruppe von von Pivaloylacetanilid abgeleiteten 2-Äquivalent-Gelbkupplern durch zusätzliche Verwendung von Weißkupplern ein gelbes Teilfarbenbild mit sehr geringem Schleier erhalten wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem reflektierenden Schichtträger mindestens ein blauempfindliches Silberhalogenid und einen Gelbkuppler enthaltende Bindemittelschicht, mindestens ein grünempfindliches Silberhalogenid und einen Purpurkuppler enthaltende Bindemittelschicht und mindestens ein rottempfindliches Silberhalogenid und einen Blaugrünekuppler enthaltende Bindemittelschicht, sowie gegebenenfalls weitere nicht lichtempfindliche Schichten enthält, deren Bindemittel mit einem Härtungsmittel gehärtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß

a) die Schichten des Aufzeichnungsmaterials mit einem Härtungsmittel der folgenden Formel I gehärtet sind



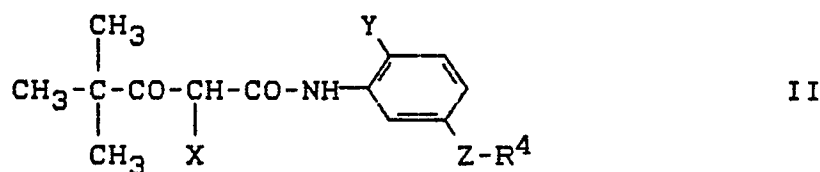
worin bedeuten:

R^1 und R^2 einzeln gleich oder verschieden, jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder mit einem Halogenatom substituierte Aryl- oder Aralkylgruppe, oder zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder mit einem Halogenatom substituierten heterocyclischen Ringes, z.B. eines Piperidin- oder Morphinolringes erforderlichen Atome,

R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen,

n gleich 0 oder 2.

b) Die blauempfindliche Schicht einen Gelbkuppler der folgenden Formel II enthält



worin bedeuten

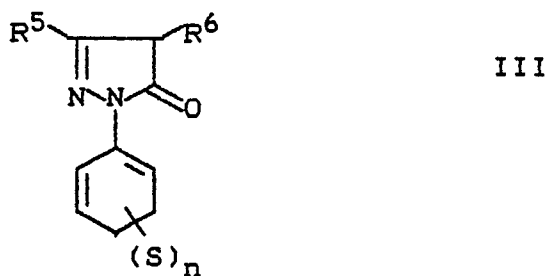
X eine über ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom angeknüpfte, bei Farbkupplung abspaltbare cyclische Gruppe;

Y Chlor oder Alkoxy;

Z -NH-CO-, -NH-SO₂-, COO-, -SO₂-NH-CO-,

R^4 eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe;

c) die blauempfindliche Schicht und/oder eine unmittelbar benachbarte nicht hochempfindliche Bindemittelschicht einen Weißkuppler der folgenden Formel III enthält:



worin bedeuten

R^5 Alkyl, Alkoxy, Aryl, Amino, Acylamino;

R^6 Alkyl

S Halogen, -CN, -CF₃, Acylamino, Sulfamoyl, Alkylsulfonyl, -SO₃H;

n 0-3.

Eine in Formel II durch X dargestellte über Sauerstoff angeknüpfte abspaltbare Gruppe entspricht der Formel -OR, worin R für eine cyclischen organischen Rest steht. Bei besonders bevorzugten abspaltbaren Gruppen dieser Art bedeutet R eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe. Beispiele hierfür sind in US-A-3 408 194 beschrieben.

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

20 57 941, 21 63 812, 22 13 461, 22 19 917, 22 61 361, 22 63 875, 23 18 807, 23 29 587, 23 44 155, 23 63 675, 24 33 812, 24 41 779, 24 42 703, 25 28 638, 25 28 860, 26 37 817, 28 18 373, 28 42 063, 30 20 416,

Hierbei handelt es sich durchweg um 5-oder 6-gliedrige heterocyclische Ringe, die über ein Ringstickstoffatom mit der Kupplungsstelle des Pivalylacetanilidkupplers verbunden sind. Die heterocyclischen Ringe enthalten vielfach benachbart zu dem die Bindung an das Kupplermolekül vermittelnden Stickstoffatom aktivierende Gruppen, z.B. Carbonyl-oder Sulfonylgruppen oder Doppelbindungen.

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

15 Eine in Formel II durch Y' dargestellte Alkoxygruppe ist bevorzugt eine solche mit einem kurzen Alkylrest, z.B. mit bis zu 4 C-Atomen; Methoxy ist ein geeignetes Beispiel hierfür.

Eine in Formel II durch R⁴ dargestellte Alkylgruppe kann unsubstituiert oder substituiert, geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise handelt es sich um eine Alkylgruppe, die eine Ballastrest darstellt oder als Substituent beinhaltet. Eine solche Alkylgruppe kann beispielsweise bis zu 20 C-Atome enthalten und/oder mit Aroxy substituiert sein.

20 Ein in Formel III durch R⁵ dargestellter Substituent beinhaltet in der Regel einen Ballastrest; jedoch kann auch einer der durch S dargestellten Substituenten einen Ballastrest enthalten. Dementsprechend kann beispielsweise eine durch R⁵ dargestellte Alkyl-, Alkoxy-oder Acylaminogruppe eine längeren aliphatischen Rest mit bis zu 20 C-Atomen enthalten oder entsprechend substituiert sein. Eine durch R⁵ dargestellte Aminogruppe umfaßt gleichermaßen ein-oder zweifach, z.B. durch Alkyl, Aralkyl oder Aryl (Anilino) substituierte, wie auch cyclische Amminogruppen wie beispielsweise Pyrrolidino. Eine in Formel III durch R⁵ dargestellte Anilino-Gruppe kann in üblicher Weise weiter substituiert sein, z.B. in 2-Stellung durch Halogen oder Alkoxy und in 4-oder 5-Stellung durch Acylamino, Carbamoyl, Sulfamoyl. Eine in Formel III durch R⁵ dargestellte Acylaminogruppe enthält einen Acylrest, der sich von aliphatischen oder aromatischen 30 Carbon-oder Sulfonsäuren oder auch von Carbaminsäuren (Urea) oder Kohlensäuremonoestern (Urethan) ableiten kann.

Eine in Formel III durch R⁶ dargestellte Alkylgruppe enthält vorzugsweise nicht mehr als 6 C-Atome; sie kann auch substituiert sein, z.B. durch -CN, Alkoxy-carbonyl, Alkoxy oder Acetyl.

35 Ein in Formel III durch S dargestellter Substituent ist vorzugsweise eine Alkylsulfonylgruppe, insbesondere eine Gruppe -SO₂-CH₃. Falls mehrere Substituenten S (bis zu 3) vorhanden sind, brauchen diese nicht notwendigerweise identisch zu sein. Ein durch S dargestellter Substituent kann auch eine Acylaminogruppe sein, wobei sich der Acylrest gleichermaßen von vorzugsweise aliphatischen Carbon-oder Sulfonsäuren ableiten kann.

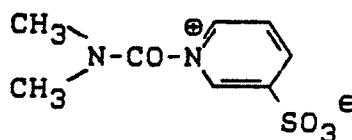
40 Bei den erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien sind mindestens je eine überwiegend blauempfindliche, eine überwiegend grünempfindliche und eine überwiegend rot-empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht übereinander auf einem Schichtträger aufgeschichtet. Falls die blauempfindliche Schicht in dem Schichtverband zuoberst angeordnet ist, kann sich unter ihr und oberhalb der grün- bzw. rot-empfindlichen Schichten eine Schicht mit einem gelben Filterfarbstoff befinden. Desweiteren können zwischen zwei Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit Zwischenschichten angeordnet sein. Die überwiegend blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht 45 enthält einen Gelbkuppler, die überwiegend grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen Purpurkuppler und die überwiegend rot-empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen Blaugrünkuppler. Bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial sind die lichtempfindlichen Schichten auf einem opaken lichtreflektierenden Schichtträger aufgeschichtet, z.B. auf einem Schichtträger aus Papier, der eine Barytschicht tragen kann und/oder ein-oder beidseitig mit einer Schicht aus einem Polyolefin überschichtet sein kann.

50 Das fotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung kann als Bindemittel für das Silberhalogenid und die Farbkuppler ein oder mehrere Polymere enthalten. Ein gebräuchliches Bindemittel ist Gelatine. Die kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende Polymere ersetzt werden. Synthetische Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Poly-N-vinyl-pyrrolidon, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Zucker, Stärke oder Alginate. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in

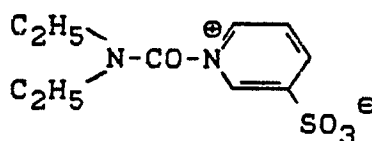
der Regel modifizierte Naturprodukte, Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür. Für die Verwendung als Bindemittel ist es von Bedeutung, daß die betreffenden Polymere noch über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch Umsetzung mit geeigneten Härtungsmitteln genügend widerstandsfähige Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen. Bevorzugtes Bindemittel des erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials ist Gelatine.

Die Bindemittelschichten des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials sind mit einem Härtungsmittel der Formel I gehärtet. Solche Härtungsmittel sind beispielsweise in DE-A-24 39 551 beschrieben. Beispiele für solche Härtungsmittel (H-) sind im folgenden aufgeführt:

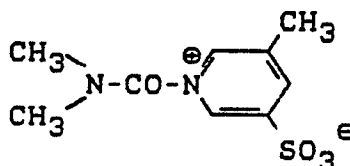
H-1



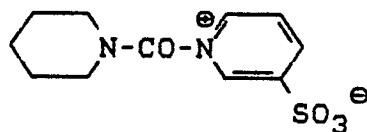
H-2



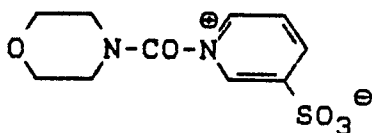
H-3



H-4



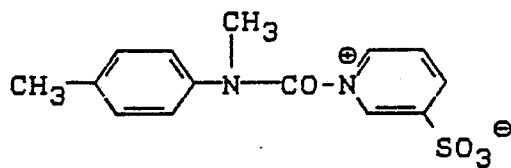
H-5



5

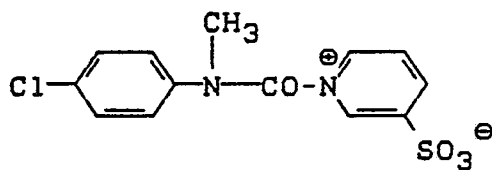
10

H-6



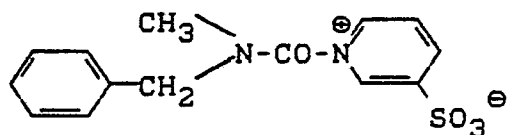
15

H-7



20

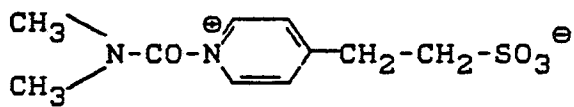
H-8



25

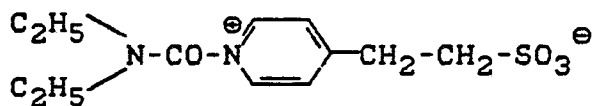
30

H-9



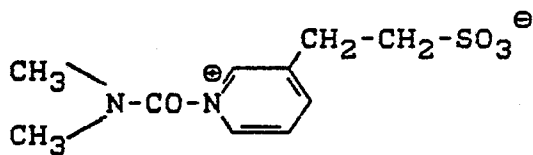
35

H-10



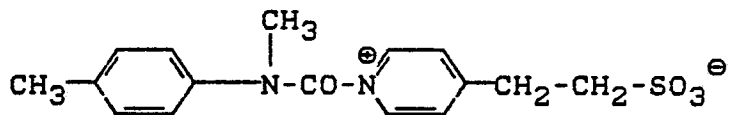
40

H-11



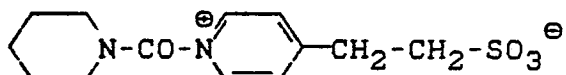
45

H-12



50

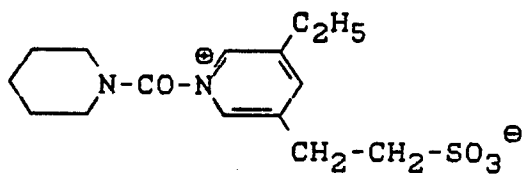
H-13



55

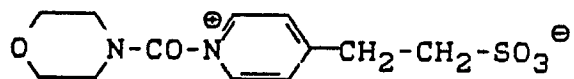
5

H-14



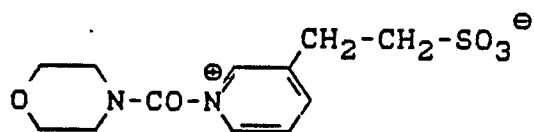
10

H-15



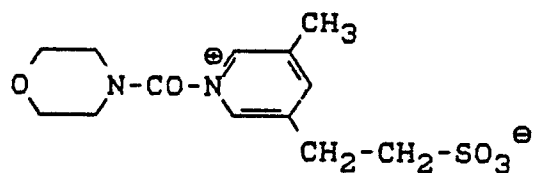
15

H-16



20

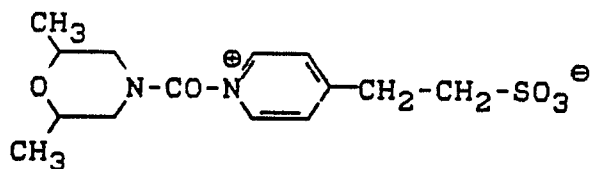
H-17



25

30

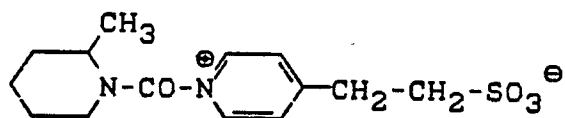
H-18



35

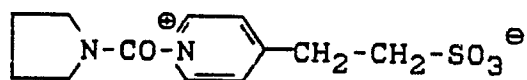
40

H-19



45

H-20



50

Als Gelbkuppler enthält das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial in der oder den blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten einen 2-Äquivalent-Gelbkuppler der allgemeinen Formel II. Beispiele hierfür sind im folgenden aufgeführt (Y-); die Gelbkuppler enthalten folgende abspaltbare Gruppen:

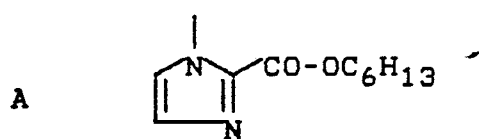
55

5

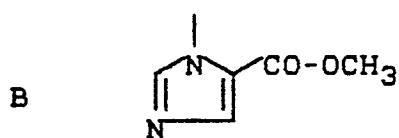
10

15

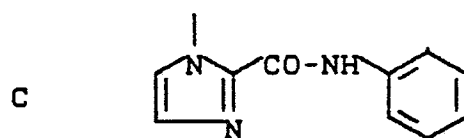
20



25

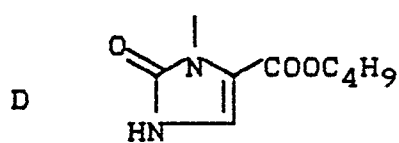


30



35

40



45

50

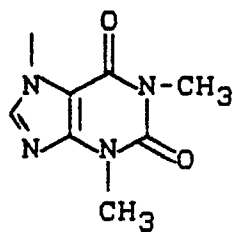
55

5

10

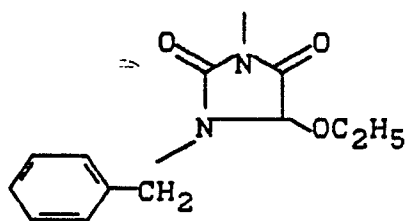
15

E



20

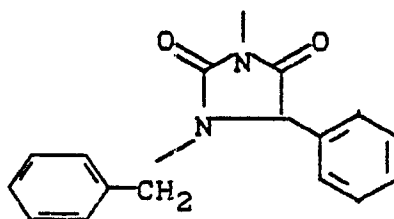
F



25

30

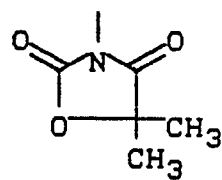
G



35

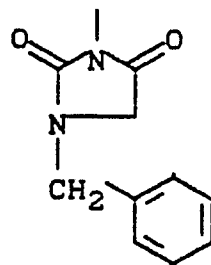
40

H



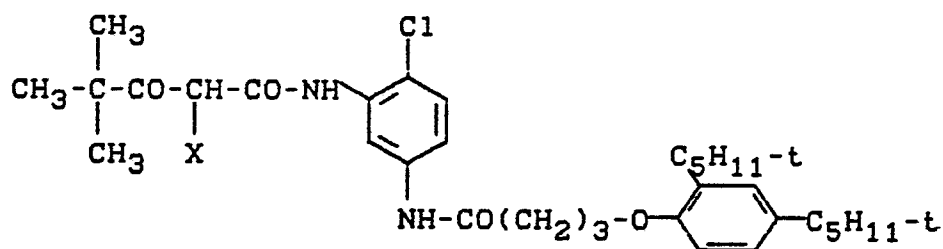
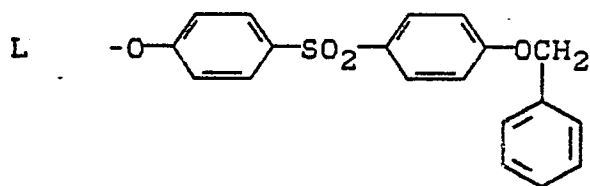
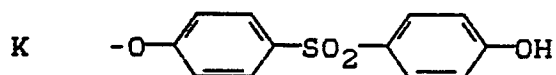
45

I

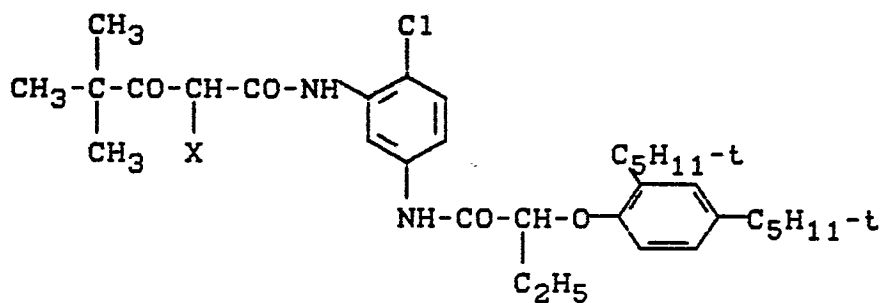


50

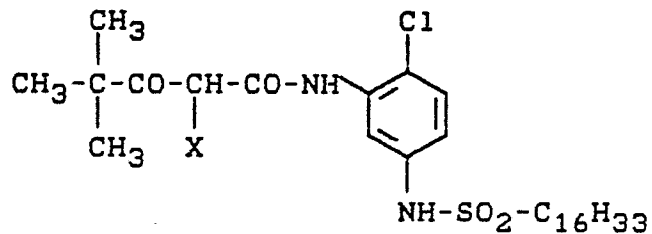
55



Y-1 X = G
Y-2 X = A
Y-3 X = C
Y-5 X = F
Y-6 X = H
Y-7 X = I
Y-8 X = L



Y-9 X = F
Y-10 X = H
Y-11 X = B

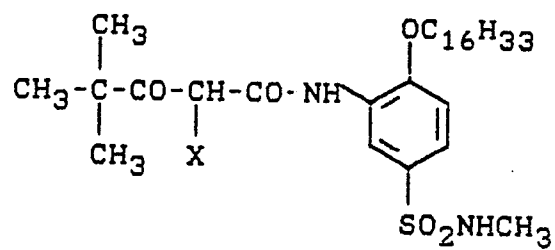


Y-12 X = I
Y-13 X = C

Y-14 X = E

Y-15 X = K

5



10

Y-16 X = D

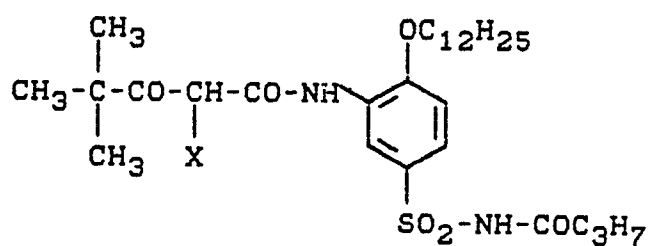
Y-17 X = C

15

Y-18 X = G

Y-19 X = L

20



25

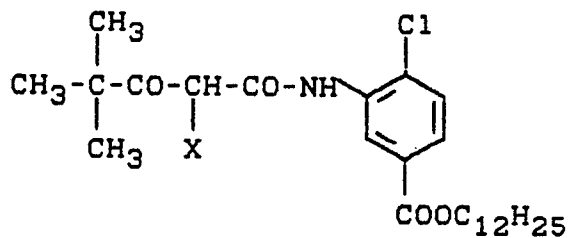
Y-20 X = B

Y-21 X = C

30

Y-22 X = E

35



40

Y-23 X = F

Y-24 X = H

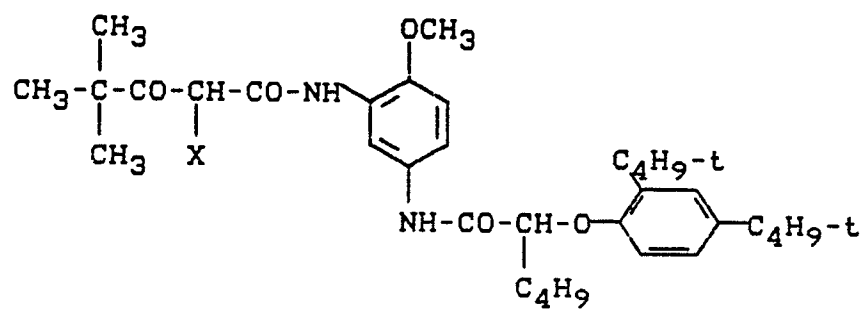
Y-25 X = K

Y-26 X = C

45

Y-27 X = A

50



55

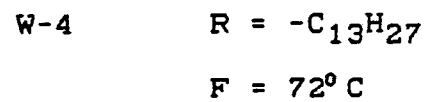
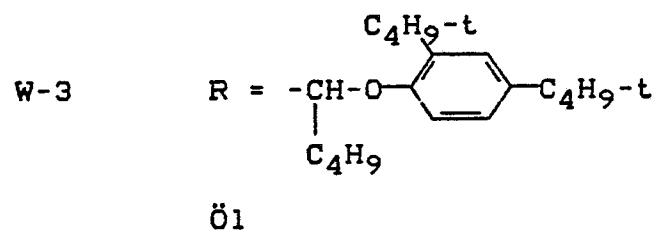
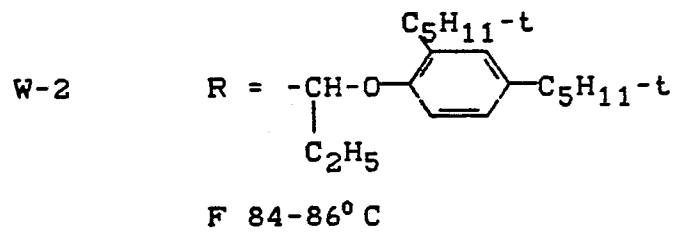
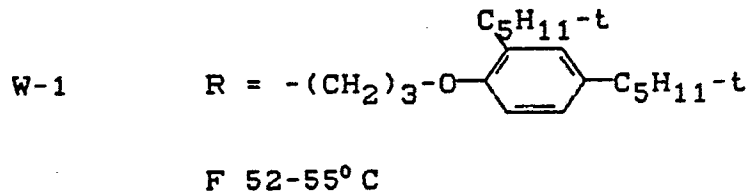
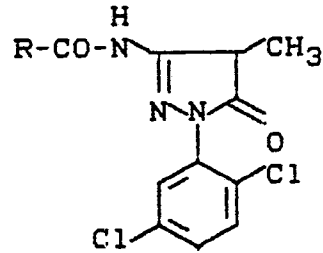
Y-28 X = B

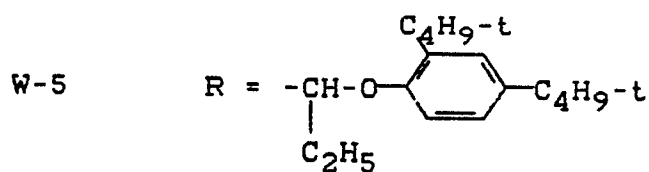
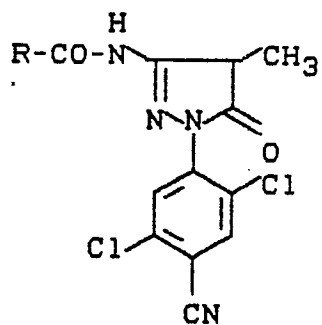
T-29 X = C

Y-30 X = L

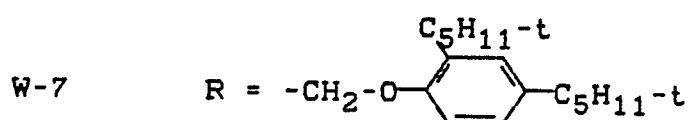
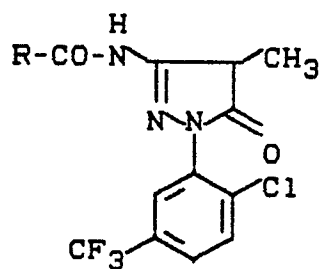
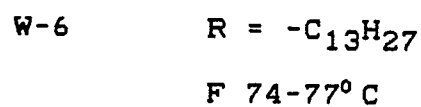
Y-31 X = K

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Weißkuppler sind im folgenden aufgeführt.

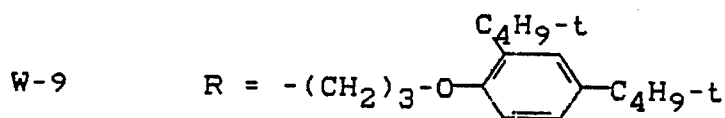
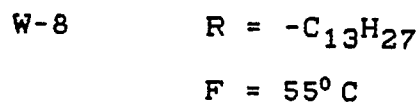




Ö1



F = 80° C

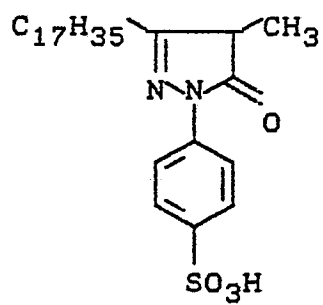


Ö1

5

10

15



W-10

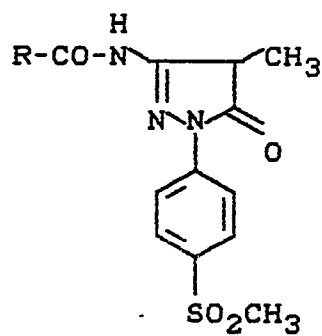
20

F = 154-157°

25

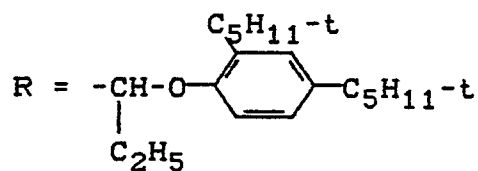
30

35



40

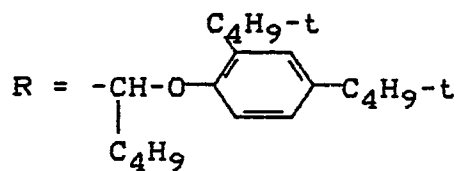
W-11



Ö1

45

W-12



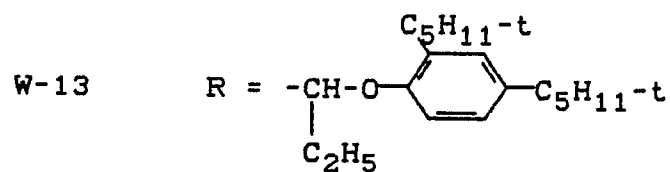
50

F = 170° C

55

5

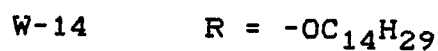
10



15

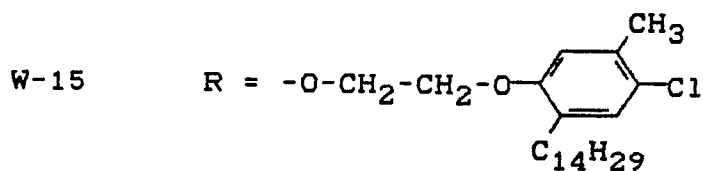
F = 94° C

20



F = 151° C

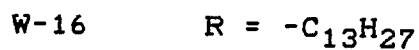
25



30

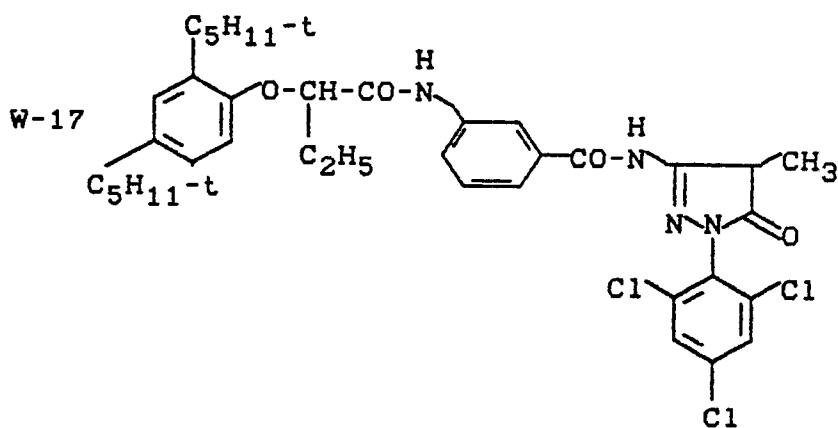
F 105-108° C

35



F 125-127° C

40

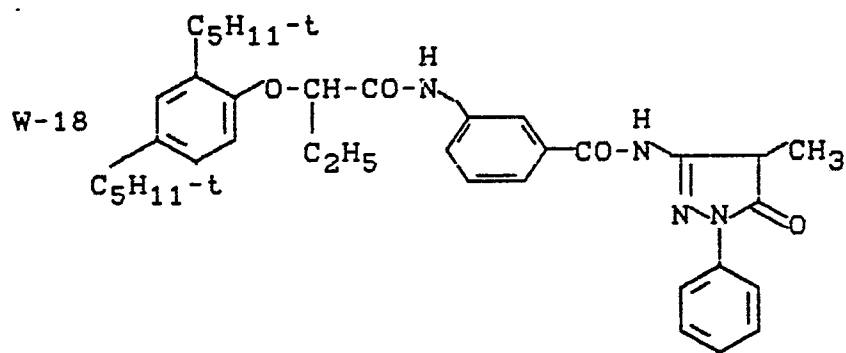


45

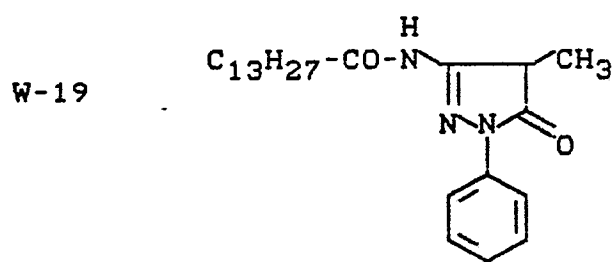
50

F 178° C

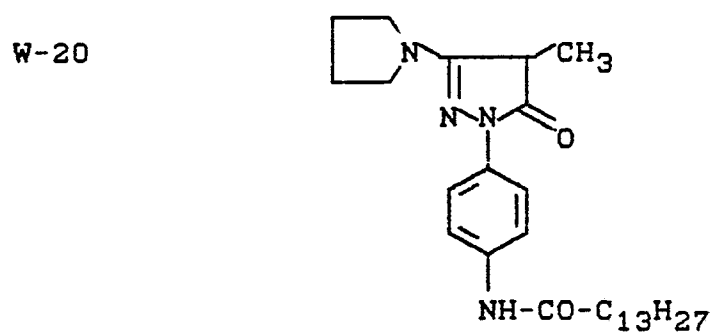
55



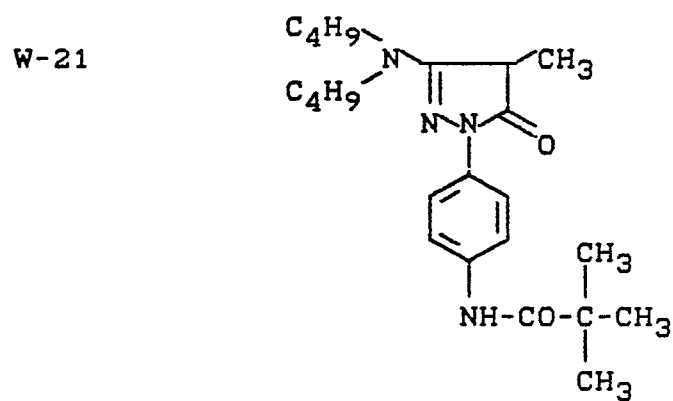
F 185° C

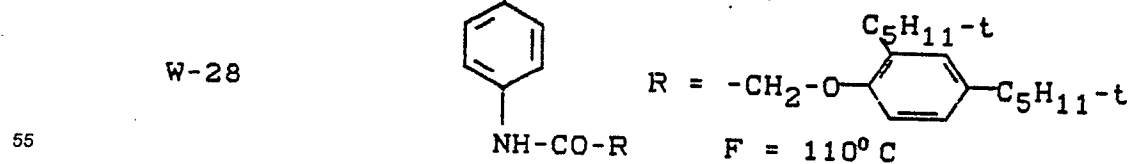
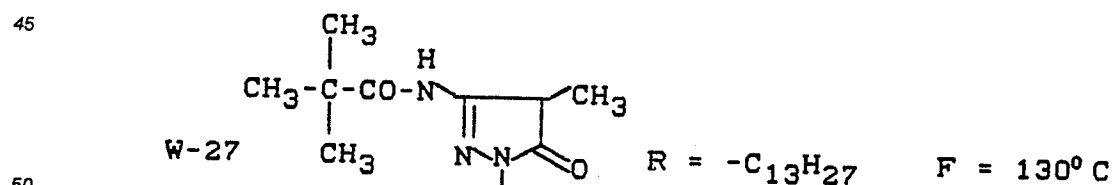
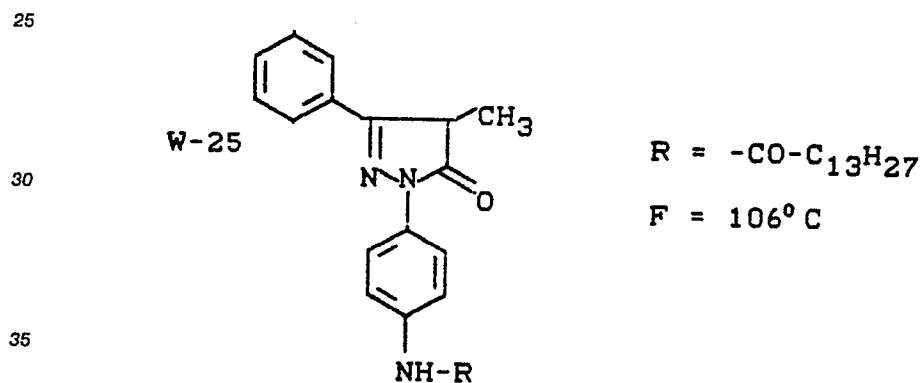
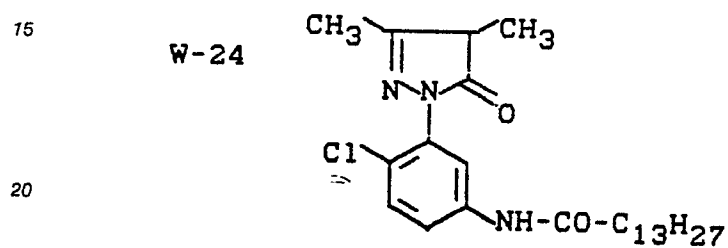
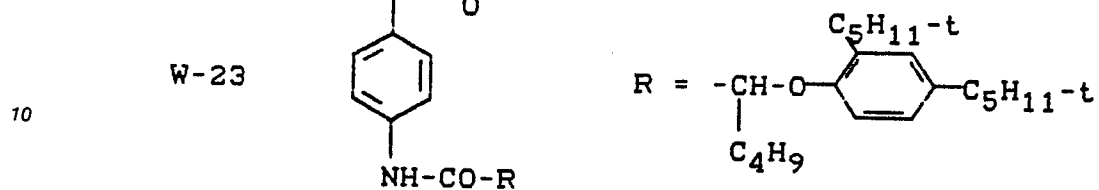
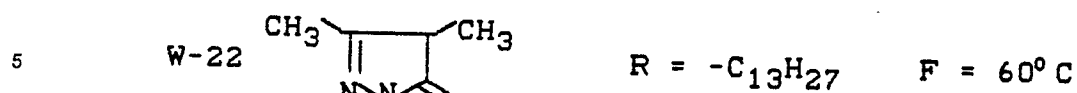


F 92-94° C



F 150° C

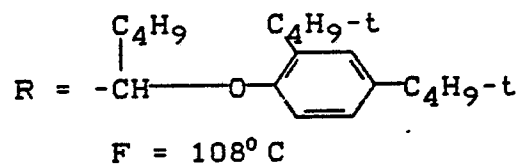




5

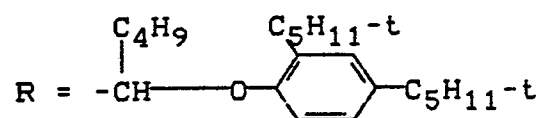
10

W-29



15

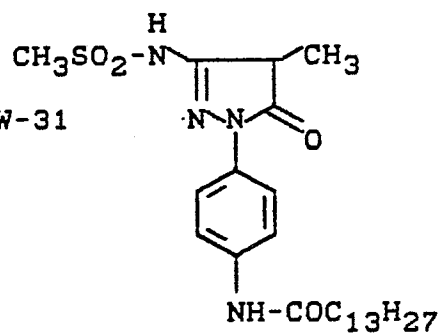
W-30



20

25

W-31



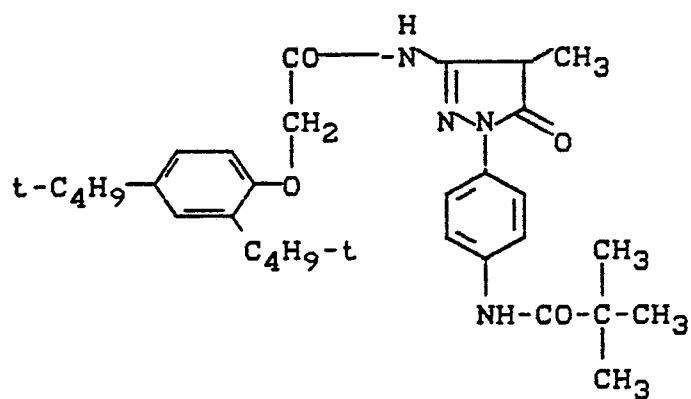
30

F = 108-111° C

35

40

W-32



45

50

F = 95-97° C

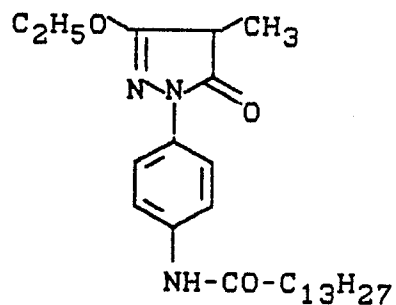
55

5

10

15

W-33

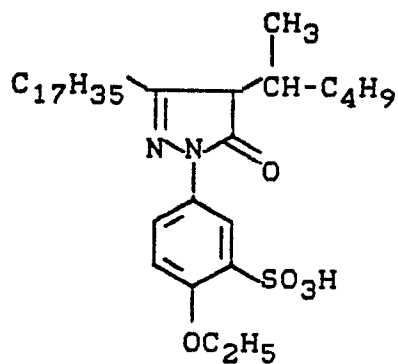


F = 134-136° C

20

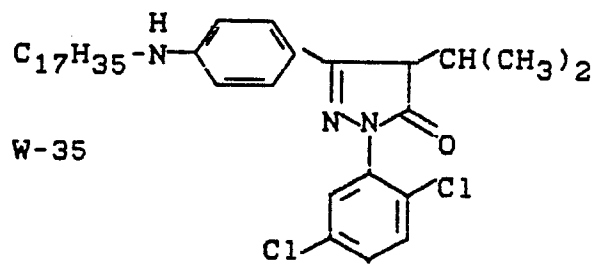
25

W-34



30

35

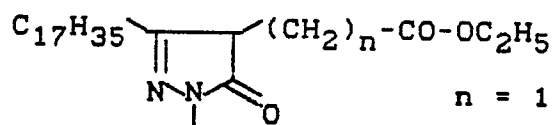


W-35

40

45

W-36

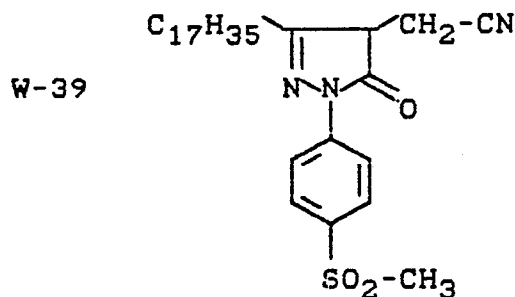
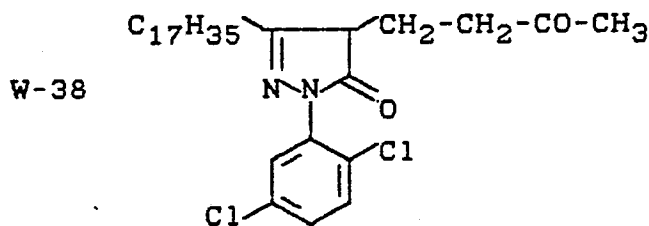


50

W-37



55



Während der Gelbkuppler in der Regel in einer der blauempfindlichen Silberhalogenidemulsions-
schichten enthalten ist, wird der Weißkuppler mit Vorteil entweder in der gleichen Schicht und/oder in eine
benachbarten Schicht, die nicht lichtempfindlich sein kann eingesetzt. Diese benachbarten Schichten
können sowohl oberhalb als auch unterhalb der jeweiligen blauempfindlichen Silberhalogenidemulsions-
schicht angeordnet sein. Es ist ferner auch möglich, daß der Weißkuppler in beiden benachbarten
Schichten enthalten ist. Wenn beispielsweise die blauempfindliche den erfindungsgemäßen Gelbkuppler
enthaltende Schicht als unterste lichtempfindliche Schicht auf dem Schichtträger angeordnet ist, dann kann
sich der Weißkuppler in dieser Schicht, oder in einer zwischen dieser Schicht und dem Schichtträger
angeordneten Bindemittelschicht, z.B. einer Haft- oder Antihaloschicht, oder in einer oberhalb der blauemp-
findlichen Schicht angeordneten benachbarten Schutzschicht, oder auch in mehreren oder allen dieser
Schichten befinden.

Die Einarbeitung der Gelbkuppler und der Weißkuppler wie auch der übrigen einzubringenden Verbindungen kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung oder ein Dispergat hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Das Lösungs- oder Dispergiermittel richtet sich nach dem jeweiligen Bedarf. Hydrophobe Verbindungen können unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, sogenannten Ölbildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise beschrieben in US-A-2 322 027, DE-A-1 722 192 und EP-A-0 043 037. Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-25 41 230, DE-A-25 41 274, DE-A-28 35 856, EP-A-0 014 921, EP-A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113.

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 Iodid, zu 0 bis 50 mol-% aus Chlorid und zu 50 bis 100 mol-% aus Bromid. In anderen Ausführungsformen kann das Halogenid auch überwiegend aus Chlorid bestehen. 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 0,2 µm aufweisen. Das durchschnittliche Verhältnis von Durchmesser zu Dicke ist bevorzugt kleiner als 8:1, wobei gilt, daß der Durchmesser einer Kornes definiert ist als der Durchmesser einer 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 1,2 µm aufweisen. Die Silberhalogenidkörner können einen geschichteten Kornaufbau aufweisen.

Die Emulsion können in der üblichen Weise chemisch und oder spektral sensibilisiert sein und sie können Stabilisatoren enthalten.

Geeignete chemische Sensibilisatoren, spektrale Sensibilisierungsfarbstoffe und Stabilisatoren sind beispielsweise in Research Disclosure 17643 beschrieben; verwiesen wird insbesondere auf die Kapitel III, IV und VI.

Das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung mehrfarbiger Bilder enthält in räumlicher und spektraler Zuordnung zu den Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit Farbkuppler zur Erzeugung der unterschiedlichen Teilfarbenbilder Cyan, Purpur und Gelb. Unter räumlicher Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß der Farbkuppler sich in einer solchen räumlichen Beziehung zu der Silberhalogenidemulsionsschicht befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild und dem aus dem Farbkuppler erzeugten Farbbild zuläßt. Dies wird in der Regel dadurch erreicht, daß der Farbkuppler in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst enthalten ist oder in einer hierzu benachbarten gegebenenfalls nichtlichtempfindlichen Bindmittelschicht.

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

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

Rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist folglich bei bevorzugten Ausführungsformen mindesten ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist mindesten ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes zugeordnet, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Type des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder verschiedener Pyrazoloazole Verwendung finden; solche Pyrazoloazole sind beispielsweise in DE-A-35 16 996 beschrieben. Blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten schließlich ist mindesten ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes zugeordnet, im vorliegenden Fall ein Gelbkuppler der allgemeinen Formel II, Farbkuppler dieser Art sind in großer Zahl bekannt und in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben. Beispielshaft sei hier auf die Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. PELZ in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III, Seite 111 (1961) und von K. VERKATARAMAN in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971), verwiesen.

Bei den Farbkupplern der grün- bzw. rotsensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschichten kann es sich sowohl um übliche 4-Äquivalentkuppler handeln als auch um 2-Äquivalentkuppler, bei denen zur Farberzeugung eine geringere Menge Silberhalogenid erforderlich ist. 2-Äquivalentkuppler leiten sich bekanntlich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird.

Zu den 2-Äquivalentkupplern sind auch die bekannten Weißkuppler zu rechnen (und damit auch die Verbindungen der allgemeinen Formel III), die jedoch bei Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten keinen Farbstoff ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner die bekannten DIR-Kuppler zu rechnen, bei denen es sich um Kuppler handelt, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten als diffundierender Entwicklungsinhibitor in Freiheit gesetzt wird. Die Kuppler einschließlich der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formel II können auch in polymerer Form, z.B. als Polymerisatlatex zur Anwendung gelangen.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise beschrieben in DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4 080 2111. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Im Fall von Verbindungen der Formel II beinhaltet dann die Gruppe BALL ein Segment eines Polymergerüsts.

Die verwendeten Farbkuppler können auch solche sein, die Farbstoffe mit einer schwachen bzw. eingeschränkten Beweglichkeit liefern.

Über die genannten Bestandteile hinaus kann das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung weitere Zusätze enthalten, wie zum Beispiel Antioxidantien, farbstoffstabilisierende Mittel und Mittel zur Beeinflussung der mechanischen und elektrostatischen Eigenschaften. Um die nachteilige Einwirkung von UV-Licht auf die mit dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial hergestellten Farbbilder zu vermindern oder zu vermeiden, ist es beispielsweise vorteilhaft, in einer oder mehreren der in dem Aufzeichnungsmaterial enthaltenen Schichten, vorzugsweise in einer der oberen Schichten, UV-absorbierende Verbindungen zu verwenden.

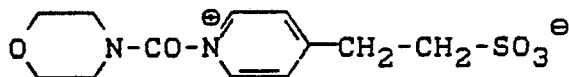
Geeignete UV-Absorber sind beispielsweise in US-A-3 253 921, DE-C-2 036 719 und EP-A-0 057 160 beschrieben.

Zur Herstellung farbfotografischer Bilder wird das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial, das zugeordnet zu mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht eine Kombination aus mindestens einem Gelbkuppler der Formel II und mindestens einem Weißkuppler der Formel III enthält, mit einer Farbentwicklerverbindung entwickelt. Als Farbentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethinfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklerverbindungen sind aromatische mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine, wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-methylsulfonamidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-hydroxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-ethyl-N-hydroxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin.

Beispiel 1

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

1. Eine Substratschicht aus 200 mg Gelatine mit KNO₃-und Chromalaunzusatz
2. Eine Haftschrift aus 320 mg Gelatine
3. Eine blauempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (20 mol-% Chlorid) aus 450 mg AgNO₃ mit 1600 mg Gelatine, 1.0 mmol Gelbkuppler Y-1, 27,7 mg 2,5-Dioctylhydrochinon und 650 mg Trikresylphosphat
4. Eine Zwischenschicht aus 1200 mg Gelatine, 80 mg 2,5-Dioctylhydrochinon und 100 mg Trikresylphosphat
5. Eine grünempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (20 mol-% Chlorid) aus 530 mg AgNO₃ mit 730 mg Gelatine, 0,625 mmol Purpurkuppler, 118 mg α-(3-t-Butyl-4-hydroxyphenoxy)-myristinsäureethyl-ester, 43 mg 2,5-Dioctylhydrochinon, 343 mg Dibutylphthalat und 43 mg Trikresylphosphat
6. Eine Zwischenschicht aus 1550 mg Gelatine, 285 mg UV-Absorber Tinuvin 343®, 80 mg Dioctylhydrochinon und 650 mg Trikresylphosphat
7. Eine rotempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (20 mol-% Chlorid) aus 400 mg AgNO₃ mit 1470 mg Gelatine, 0,780 mmol Blaugrünkuppler, 285 mg Dibutylphthalat und 122 mg Trikresylphosphat
8. Eine Schutzschicht aus 120 mg Gelatine, 134 mg Tinuvin 343® und 240 mg Trikresylphosphat
9. Eine Härtungsschicht aus 400 mg Gelatine und 400 mg Härtungsmittel der Formel

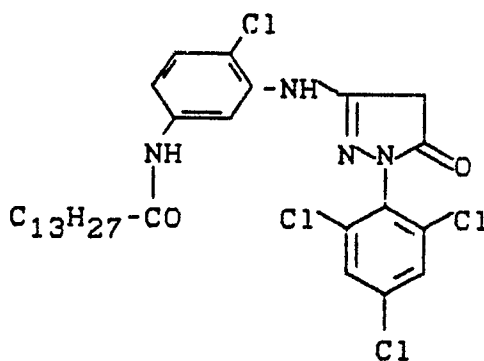


Als Farbkuppler wurden folgende Verbindungen verwendet:

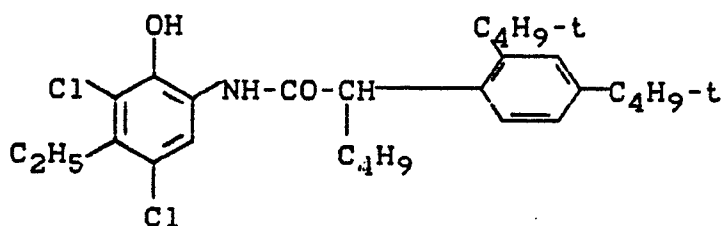
Gelbkuppler (Schicht 3)

Verbindung Y-1

Purpurkuppler (Schicht 5)



15 Blaugrünkuppler (Schicht 7)



Das so erhalten Material wurde als Probe 1 (Vergleich) bezeichnet. Ein weiteres Material wurde in analoger Weise hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß in die Haftschrift (Schicht 2) 20 mg der Verbindung W-11, emulgiert mit 20 mg Trikresylphosphat, und in die blauempfindliche Schicht (Schicht 3) 6 mg der Verbindung W-11 zusätzlich eingelagert wurden. Diese Material wurde als Probe 2 (erfindungsgemäß) bezeichnet.

Beide Proben wurden ein halbes Jahr bei Raumtemperatur und 60 % relativer Luftfeuchte gelagert. Jeweils nach 1, 3 und 6 Monaten wurden Teile beider Proben belichtet und farbentwickelt (Ektaprint 2). Die erhaltene Minimalsfarbdichte gemessen hinter Blaufilter ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Tabelle 1

Probe	Minimale Farbdichte D _{min}			
	t = 0 (frisch)	1	3	6
1	0,113	0,120	0,128	0,136
2	0,111	0,115	0,123	0,126

Lagert man die Proben 7 Tage im Heizschrank bei 60°C, so erhält man folgende D_{min}-Werte:

Probe 1 0,176
Probe 2 0,162

Beispiel 2

Nach den Angaben in Beispiel 1 wurden weitere Materialien hergestellt (Proben 3 bis 6), die sich von Probe 1 wie folgt unterscheiden:

Probe 3:

wie Probe 2, d.h. die Schichten 2 und 3 enthalten zusätzlich 20 mg bzw. 6 mg der Verbindung W-11.
Probe 3 dient als Vergleich für Probe 4

Probe 4:

wie Probe 2, jedoch mit dem Unterschied, daß in Schicht 9 ein anderes Härtungsmittel verwendet wurde, nämlich 120 mg der Verbindung der folgenden Formel:

Probe 5:

wie Probe 1, jedoch mit folgenden Änderungen: -es fehlt die Haftschrift (Schicht 2)
-die Verbindung W-16 wurde den Schichten 3 - 6 in folgenden Mengen zugesetzt

Schicht 3 - 3,5 mg

Schicht 4 - 9,0 mg

Schicht 5 - 4,0 mg

Schicht 6 - 3,5 mg

Probe 6:

wie Probe 1, jedoch ohne die Haftschrift (Schicht 2) Probe 6 enthält keinen Weißkuppler in den Schichten 3 - 6 und dient damit als Vergleich für Probe 5

Das bedeutet, es wurde ein anderer nicht erfindungsgemäßer Härter verwendet (Probe 4) bzw. es wurde ein anderer, ebenfalls erfindungsgemäßer Weißkuppler verwendet (Probe 5). Das Ergebnis ist der Tabelle 2 zu entnehmen, in der für jedes der Materialien der Gelbschleier Dmin, gb des ungelagerten (frischen) Materials als auch die Zunahme des Gelbschleiers ΔDmin nach Lagerung angegeben ist.

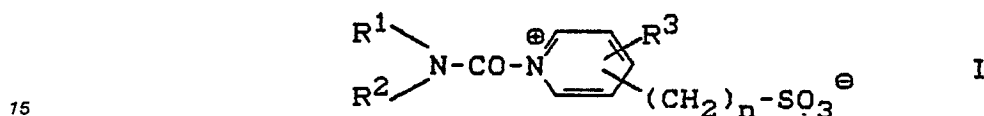
Tabelle 2

Probe	min Farbdichte Gelb nach Lagerung [t Monate]			
	Dmin,t	ΔDmin,t * 1000		
	t = 0 (frisch)	1	2	6
3	0,116	1	6	13
4	0,118	2	5	18
5	0,128	-	-	20
6	0,138	-	-	30

Ansprüche

5 1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem reflektierenden Träger mindestens ein blauempfindliches Silberhalogenid und einen Gelbkuppler enthaltend Bindemittelschicht, mindestens ein grünempfindliches Silberhalogenid und einen Purpurkuppler enthaltende Bindemittelschicht und mindestens ein rot empfindliches Silberhalogenid und einen Blaugrünkuppler enthaltende Bindemittelschicht, sowie gegebenenfalls weitere nicht lichtempfindliche Schichten enthält, deren Bindemittel mit einem Härtungsmittel gehärtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß

10 a) die Schichten des Aufzeichnungsmaterials mit einem Härtungsmittel der folgenden Formel I gehärtet sind



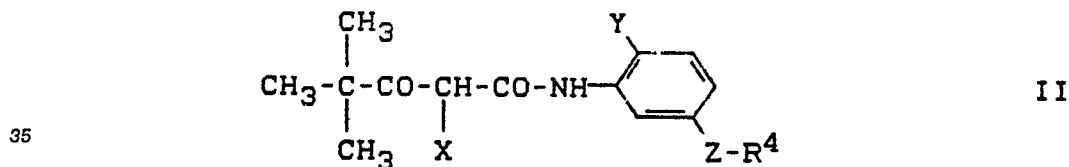
worin bedeuten:

20 R¹ und R² einzeln gleich oder verschieden, jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder mit einem Halogenatom substituierte Aryl- oder Aralkylgruppe, oder zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder mit einem Halogenatom substituierten heterocyclischen Ringes erforderlichen Atome.

²⁵ R³ ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-gruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen,

n gleich 0 oder 2,

b) die blauempfindliche Schicht einen Gelbkuppler der folgenden Formel II enthält



worin bedeuten

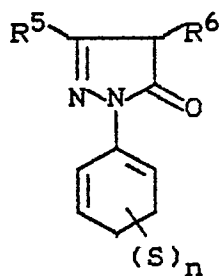
40 X ein über ein Sauerstoff-, Schwefel-oder Stickstoffatom angeknüpfte, bei Farbkupplung abspaltbare cyclische Gruppe;

Y Chlor oder Alkoxy;

45 Z -NH-CO-, -NH-SO₂-, -COO-, -SO₂-NH-CO-,

R⁴ ein gegenbenenfalls substituierte Alkylgruppe

c) die blauempfindliche Schicht und/oder eine unmittelbar benachbarte nicht hochempfindliche Bindemittelschicht eine Weißkuppler der folgenden Formel III enthält:



III

5

10

worin bedeuten

R⁵ Alkyl, Alkoxy, Aryl, Amino, Acylamino;

15

R⁶ Alkyl;

S Halogen, -CN, -CF₃, Acylamino, Sulfamoyl, Alkylsulfonyl, -SO₃H;

n 0-3.

20

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel II Y einen Alkoxyrest mit bis zu 4 C-Atomen bedeutet und R⁴ einen Ballastrest enthält.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R⁴ in Formel II eine gegebenenfalls mit Aroxy substituierte Alkylgruppe bedeutet.

25

4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel III R⁵ einen Acylaminorest bedeutet, der sich von einer aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure ableitet.

5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel III S eine Gruppe p-SO₂-CH₃ bedeutet.

30

35

40

45

50

55