

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87103126.6

(51) Int. Cl.³: **G 03 C 7/32**
//C08F20/60

(22) Anmeldetag: 05.03.87

(30) Priorität: 15.03.86 DE 3608744

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.87 Patentblatt 87/39

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

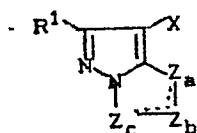
(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Helling, Günter, Dr.**
In der Hildscheid 16
D-5068 Odenthal(DE)

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

(64) Polymerer Purpurkuppler und farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial das diesen polymeren Purpurkuppler enthält.

(57) Mit polymeren Purpurkupplern, die polymerisierte Einheiten eines polymerisierbaren Pyrazoloazolkupplers der Formel I und polymerisierte Einheiten eines polymerisierbaren säuregruppenhaltigen Monomers enthalten, werden Purpurbilder mit erhöhter Farbdichte D_{max} erhalten.



worin bedeuten

R¹ H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl;

X H oder eine durch Kupplung abspaltbare Gruppe;

Zₐ, Zᵇ, Zᶜ eine gegebenenfalls substituierte Methingruppe, =N- oder -NH-, wobei entweder die Bindung Zₐ-Zᵇ oder die Bindung Zᵇ-Zᶜ eine Doppelbindung und die jeweils andere Bindung eine Einfachbindung ist; wobei mindestens R¹ oder X oder ein Substituent an einer durch Zₐ, Zᵇ oder Zᶜ dargestellten Methingruppe eine ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Gruppe enthält.

AGFA-GEVAERT

5

Aktiengesellschaft
Patentabteilung

D 5090 Leverkusen 1
Hs/cm/c

10

Polymerer Purpurkuppler und farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial das diesen polymeren Purpurkuppler enthält.

15

Die Erfindung betrifft einen polymeren Purpurkuppler und ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das diesen polymeren Purpurkuppler enthält. Der polymere Purpurkuppler ist durch Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere erhalten worden und weist Pyrazoloazolgruppen und Säuregruppen auf.

20

Es ist bekannt, farbige fotografische 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.

30

35

A-G 5119-EP

Es ist bekannt, die Farbkuppler in Form von Polymerisat-
dispersionen zu verwenden, in denen der funktionelle Rest
eines Farbkupplers ein- oder mehrfach mit einem Polymerge-
rüst verknüpft und auf diese Weise diffusionsfest gemacht
ist. Ein solches Polymer weist somit wiederkehrende Struk-
tureinheiten mit dem Farbkuppler auf.

Farbkuppler, die in Form solcher Polymerisatdispersionen
in die Schichten von fotografischen Aufzeichnungsmateri-
alien eingearbeitet sind, sind im allgemeinen ausreichend
diffusionsfest und beeinträchtigen die mechanischen Eigen-
schaften der Schichten auch bei geringen Bindemittelgehal-
ten nur wenig. Es ist besonders wichtig, daß sie bei der
Lagerung nicht auskristallisieren, eine gute Stabilität
gegen Licht, Wärme und Feuchtigkeit aufweisen und daß auch
die daraus erzeugten Farbstoffe stabil sind, die erwünsch-
ten spektralen Eigenschaften aufweisen und bei der Ent-
wicklung diffusionsfest und als möglichst feines Korn ab-
geschieden werden. Farbkuppler, die in Form solcher Poly-
merisatdispersionen mit einem Molekulargewicht größer als
5000 in fotografische Aufzeichnungsmaterialien eingearbei-
tet sind, weisen allgemein gute Kolloidstabilität auf und
erfüllen einige der genannten an sie gerichteten Forde-
rungen recht gut. Solche hochmolekularen 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, DE-A-34 61 455, EP-A-27 284, US-A-
4 080 211.

5 Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten sogenannten monomeren Farbkupplern hergestellt.

10 Die bekannten polymeren Purpurkuppler weisen aber folgende Nachteile auf:

15 Die aus polymeren Pyrazolon-Kupplern erhaltenen Purpurfarbstoffe weisen eine nicht ideale Absorption auf: Besonders störend ist die Gelbnebendichte, die eine zusätzliche Verwendung von Maskenkupplern erforderlich macht.

20 Polymere Pyrazoloazol-Kuppler wie z. B. die Verbindungen M-23 bis M-27 aus DE-A-35 16 996 oder Verbindung XV aus EP-A-0 133 262 liefern eine völlig unzureichende Farbausbeute und sind aus diesem Grund nicht brauchbar.

25 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien verbesserte polymere Purpurkuppler zur Verfügung zu stellen.

30 Es wurden nun neue polymere Purpurkuppler gefunden. Bei den neuen Kupplern handelt es sich um Copolymere, die wiederkehrende Einheiten eines polymerisierten Monomeren K, das kupplungsfähige Pyrazoloazolgruppen enthält, und davon unterschiedliche wiederkehrende Einheiten mindestens eines weiteren polymerisierten Monomers enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der weiteren Monomere wenigstens eine saure Gruppe enthält und bei pH ≤ 6 wasserunlöslich und bei pH ≥ 10 wasserlöslich ist. Derartige weitere Monomere werden nachfolgend als Monomer S bezeichnet.

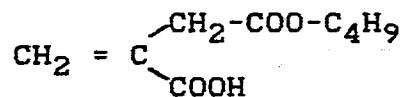
35

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die saure Gruppe
 5 eine Carbonsäure-, Sulfonamid-, Sulfonimid-, CH-acide-
 oder eine phenolische Gruppe.

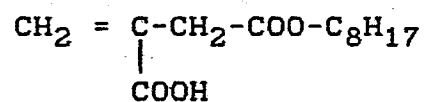
Beispiele für das Monomer S sind im Folgenden angegeben.

10

S-1

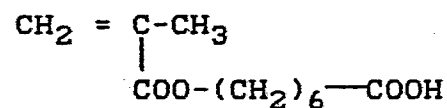


S-2



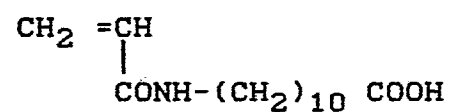
15

S-3

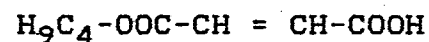


20

S-4

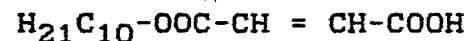


S-5

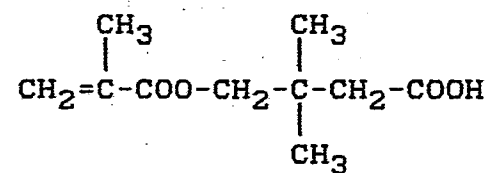


25

S-6



S-7

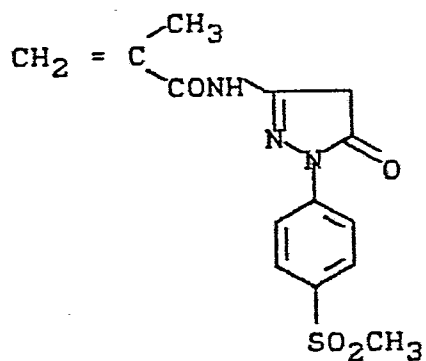


30

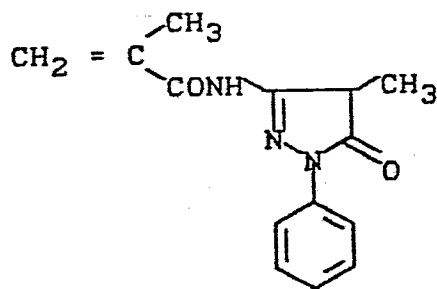
35

- 5 S-8 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
- 10 S-9 $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$
- 15 S-10 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
- S-11 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
- 20 S-12 $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CONH}-(\text{CH}_2)_5 \text{COOH} \end{array}$
- 25 S-13 $\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH} = \text{CH}-\text{COOH}$
- S-14 $\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{CH} = \text{CH}-\text{COOH}$
- 30 S-15 $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$
- 35 S-16 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CONH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$

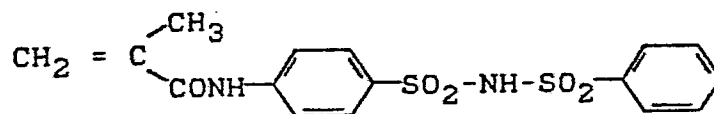
S-17



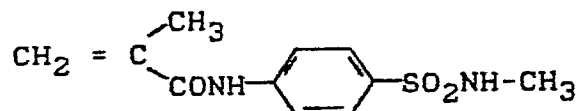
S-18



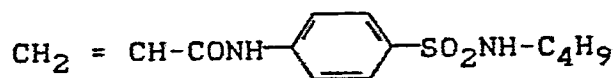
S-19



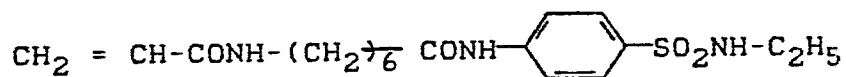
S-20

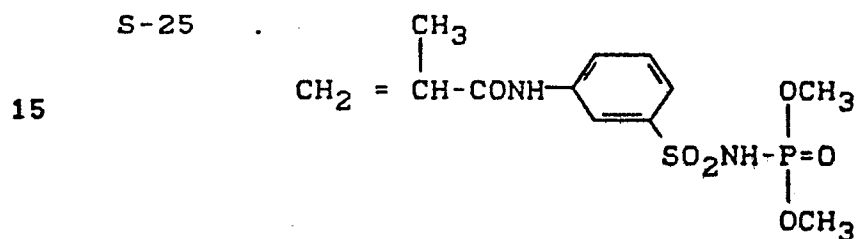
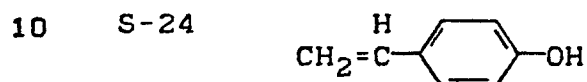
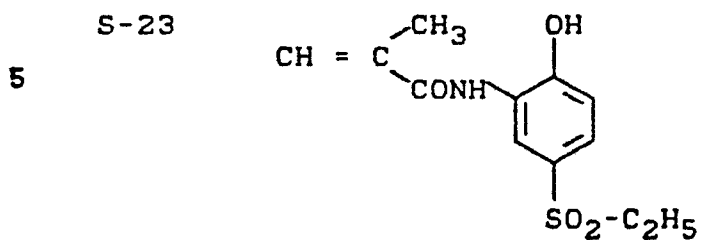


S-21

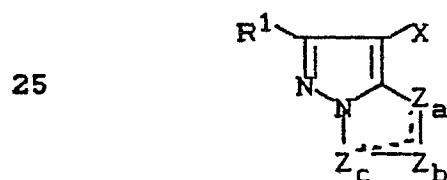


S-22





20 Das kupplerhaltige Monomer K entspricht der allgemeinen Formel I



I

30 worin bedeuten

R^1 H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl;

X H oder eine durch Kupplung freisetzbare Gruppe;

35

A-G 5119

5 Z_a, Z_b, Z_c eine gegebenenfalls substituierte Methingruppe,
 =N- oder -NH-, wobei entweder die Bindung $Z_a - Z_b$
 oder die Bindung $Z_b - Z_c$ eine Doppelbindung und die
 jeweils andere Bindung eine Einfachbindung ist;

10 wobei mindestens R^1 oder X oder ein Substituent an einer
 durch Z_a, Z_b oder Z_c dargestellten Methingruppe eine
 ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Gruppe der
 Formel

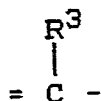


enthält, worin

20 R^2 H, Halogen, insbesondere Chlor, oder Alkyl, vorzugs-
 weise mit 1 bis 4 C-Atome bedeuten.

Eine durch R^1 dargestellte Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgrup-
 pe kann substituiert sein, z. B. mit Halogen, Alkoxy,
 25 Aroxy, Acylamino sowie (z. B. im Falle von Aryl) mit
 Alkyl, und kann desweiteren, gegebenenfalls über derartige
 Substituenten, die bereits erwähnte ethylenisch unge-
 sättigte polymerisierbare Gruppe enthalten.

30 Eine durch Z_a, Z_b oder Z_c dargestellte substituierte Me-
 thingruppe entspricht der Formel



5 worin R^3 für Alkyl mit bis zu 18 C-Atomen, Aryl, Aralkyl,
eine heterocyclische aromatische Gruppe, Alkoxy, einen
Carbonamidorest, -OH oder COOH steht, wobei insbesondere
die genannte Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppen weiter
substituiert sein können und gegebenenfalls über derartige
10 Substituenten die bereits erwähnte ethylenisch
ungesättigte polymerisierbare Gruppe enthalten können.

Bei der durch X dargestellten freisetzbaren Gruppe handelt
es sich beispielsweise um ein Halogenatom z. B. Cl oder
um eine organische Gruppe, die in der Regel über ein Sau-
15 erstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom an die Kupplungs-
stelle des Kupplermoleküls angeknüpft ist. Falls es sich
bei der abspaltbaren Gruppe um eine cyclische Gruppe han-
delt, kann die Anknüpfung an die Kupplungsstelle des Kupp-
lermoleküls entweder direkt über ein Atom, das Bestandteil
20 eines Ringes ist, z. B. ein Stickstoffatom, oder indirekt
über ein zwischengeschaltetes Bindeglied erfolgt sein.
Derartige abspaltbare Gruppen sind in großer Zahl bekannt,
z. B. als Fluchtgruppen von 2-Äquivalentpurpurkupplern.

25 Beispiele von über Sauerstoff angeknüpften abspaltbaren
Gruppen entsprechen der Formel



30 worin R^4 für einen acyclischen oder cyclischen organischen
Rest steht, z.B. für Alkyl, Aryl, eine heterocyclische
Gruppe oder Acyl, das sich beispielsweise ableitet von
einer organischen Carbon- oder Sulfonsäure. Bei besonders

35

5 bevorzugten abspaltbaren Gruppen dieser Art bedeutet R^4
eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe.

10 Beispiele von über Stickstoff angeknüpften abspaltbaren
Gruppen sind in den folgenden deutschen Offenlegungs-
schriften (DE-A-) beschrieben:

25 36 191, 27 03 589, 28 13 522, 33 39 201.

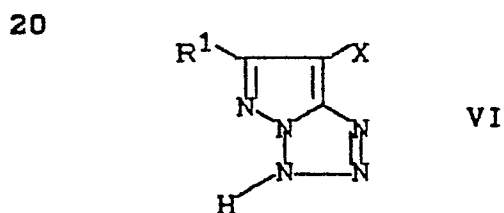
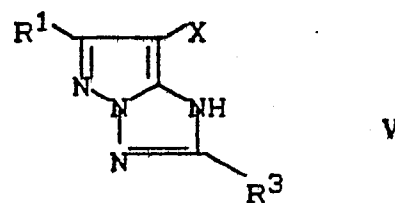
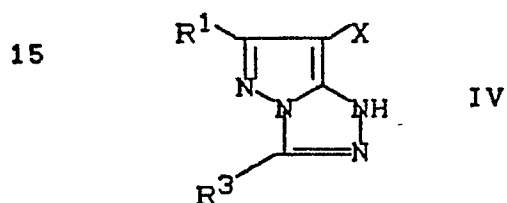
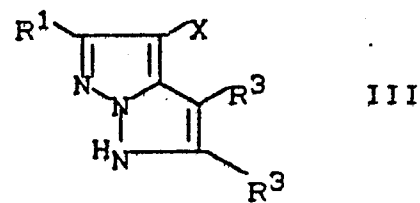
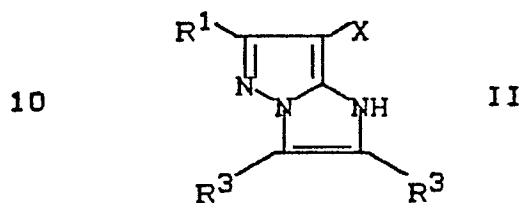
15 Hierbei handelt es sich vielfach um 5-gliedrige hetero-
cyclische Ringe, die über ein Ringstickstoffatom mit der
Kupplungsstelle des Purpurkupplers verbunden sind. Die
heterocyclischen Ringe enthalten vielfach benachbart zu
dem die Bindung an das Kupplermolekül vermittelnden Stick-
stoffatom aktivierende Gruppen, z. B. Carbonyl- oder Sul-
fonylgruppen oder Doppelbindungen.

20 Wenn die abspaltbare Gruppe über ein Schwefelatom an die
Kupplungsstelle des Kupplers gebunden ist, kann es sich
bei ihr um den Rest einer diffusionsfähigen Mercaptover-
bindung handeln, die die Entwicklung von Silberhalogenid
25 zu inhibieren vermag. Derartige Inhibitorreste sind viel-
fach als an die Kupplungsstelle von Kupplern, auch Purpur-
kupplern gebundene abspaltbare Gruppe beschrieben worden,
z. B. in US-A-3 227 554.

30 Auch die durch X dargestellte freisetzbare Gruppe kann die
erwähnte ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Gruppe
enthalten, wie beispielsweise beschrieben in Research Dis-
closure 25724 (September 1985).

35

5 Beispiele für kupplerhaltige Monomere K entsprechen den folgenden Formeln II bis VI:

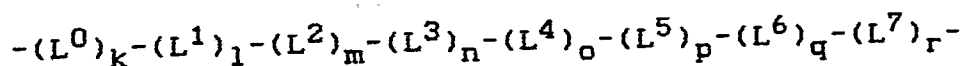


25

worin X, R¹ und R² die bereits angegebene Bedeutung haben, wobei jedoch zwei in der gleichen Formel (II, III) enthaltene Reste R³ nicht notwendigerweise identisch sind und wobei mindestens einer der Reste R¹, R³ und X in jeder der Formeln II bis VI eine ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Gruppe enthält. Monomere der Formel IV sind bevorzugt.

35

Die ethylenisch ungesättigte Gruppe kann direkt oder
indirekt über ein Bindeglied L an einen der beiden hetero-
cyclischen Ringe einer der Formeln II bis VI gebunden
sein. Ein solches Bindeglied -L- kann eine zusammenge-
setzte Struktur aufweisen und beispielsweise wie folgt
dargestellt werden:



worin L^0 den dem heterocyclischen Ring und L^7 den der
ethylenisch ungesättigten Gruppe zunächst gelegenen Teil
des Bindegliedes bezeichnen und worin bedeuten (gleich
oder verschieden):

L^0, L^2, L^4, L^6 -O-, -NH-, -NHCO-, -CONH-, -NH SO_2 -, - SO_2 NH-,
-COO-, -O-CO-, -NH-CO-NH-, -O-CO-NH-,
-NH-COO-;

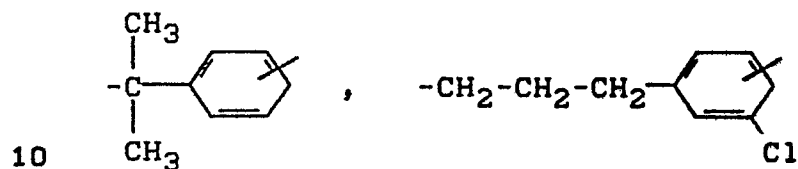
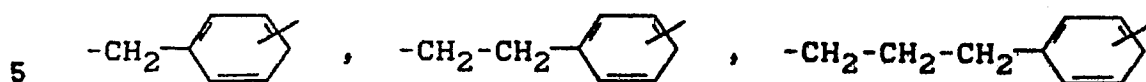
L^1, L^3, L^5 Alkylen, Aralkylen, Arylen;

L^7 Arylen;

k, l, m, n, o, p, q, r jeweils 0 oder 1, wobei gilt, daß
 $l - m + n - o + p - q = 0$.

Eine durch L^1, L^3, L^5 dargestellte Alkylengruppe kann
geradkettig oder verzweigt sein und bis zu 20 C-Atomen
aufweisen.

Eine durch L^1, L^3, L^5 dargestellte Aralkylengruppe ist
beispielsweise eine der folgenden Gruppen:



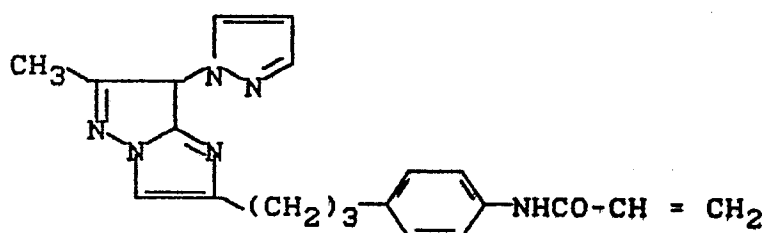
Eine durch L¹, L³, L⁵, L⁷ dargestellte Arylengruppe ist vorzugsweise eine Phenylengruppe, die substituiert sein kann, z.B. mit Alkyl, Alkoxy, Halogen, Acylamino.

15

Beispiele für geeignete kupplerhaltige Monomere K sind im folgenden angegeben.

K-1

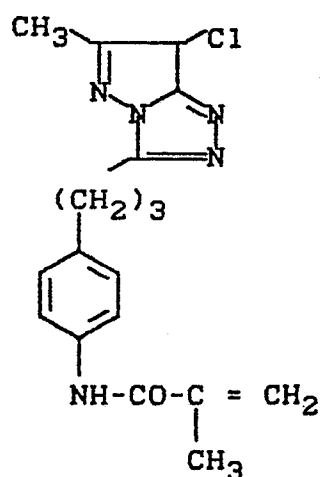
20



25

K-2

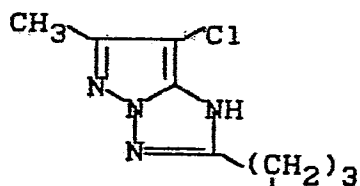
30



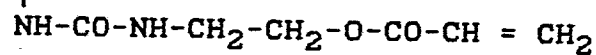
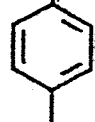
35

K-3

5

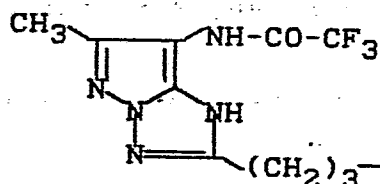


10

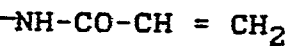
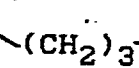


K-4

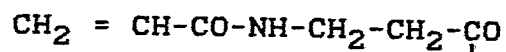
15



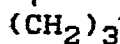
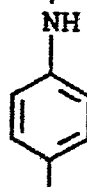
20



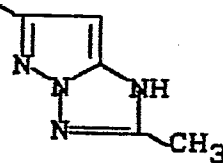
K-5



25



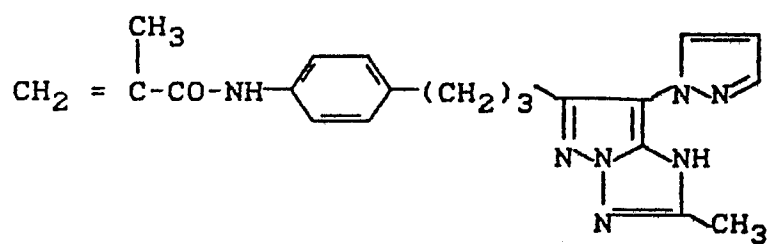
30



35

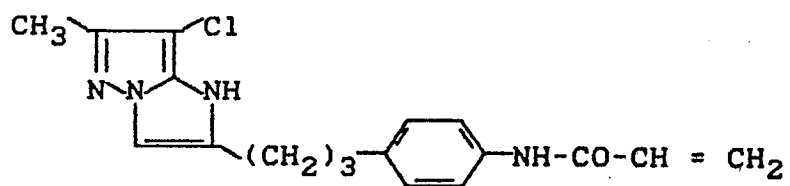
K-6

5



K-7

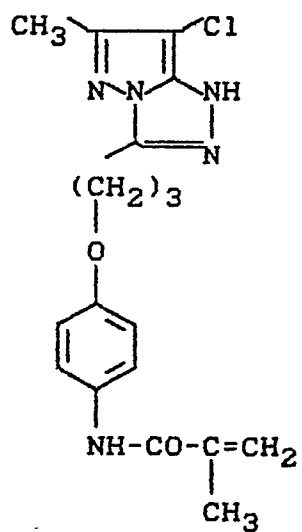
10



15

K-8

20



25

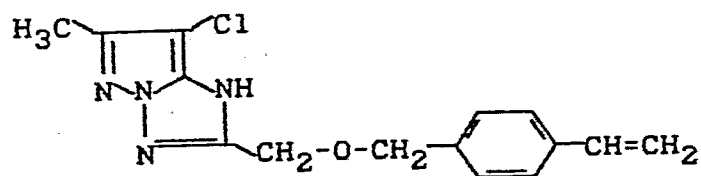
30

35

A-G 5119

K-9

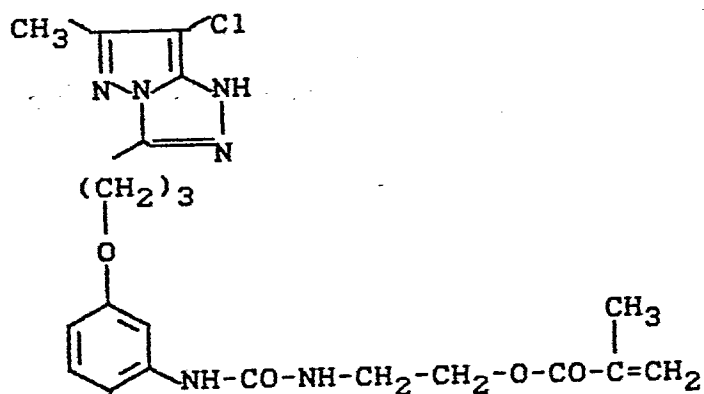
5



10

K-10

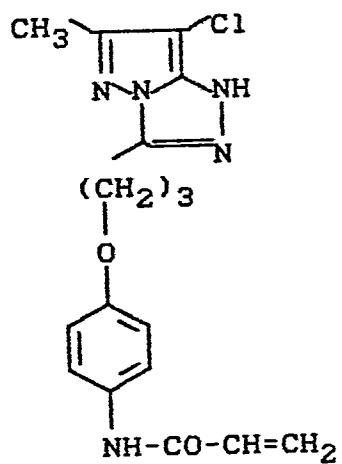
15



20

K-11

25



30

35

A-G 5119

5 Der Anteil des kupplerhaltigen Monomers K im Copolymeren beträgt im allgemeinen 20 - 70 Gew.-% vorzugsweise 25 - 50 Gew.-% und der Anteil des Monomers S im allgemeinen 5 - 50 Gew.-% vorzugsweise 10 - 30 Gew.-%.

10 Die erfindungsgemäßen Copolymere können neben den wiederkehrenden Einheiten aus kupplerhaltigem Monomer K und den wiederkehrenden Einheiten aus dem Monomer S zusätzlich wiederkehrende Einheiten mindestens eines weiteren copolymerisierten Monomers C enthalten. Beispiele für derartige Monomere C umfassen Ester und Amide von Acrylsäure und deren Derivaten, z.B. von Acrylsäure, α -Chloracrylsäure, Methacrylsäure (beispielsweise Acrylamid, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Methylenbisacrylamid), Vinylester (beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylaurat), Acrylnitril, Methacrylnitril, aromatische Vinylverbindungen (beispielsweise Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Vinylacetophenon, Styrolsulfonsäure), Itaconsäure, Zitraconsäure, Crotonsäure, 25 Vinylidenchlorid, Vinylalkylether (beispielsweise Vinylethylether), Ester von Maleinsäure, N-Vinyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-, 2-Vinyl- und 4-Vinylpyridin. Der Anteil des Monomers C im polymeren Farbkuppler kann 0 - 75 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 65 Gew.-% betragen.

30

Es ist besonders bevorzugt, als Monomer C einen Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und/oder eine aromatische Vinylverbindung zu verwenden. Zwei oder mehrere der vorstehend beschriebenen Monomere C können miteinander ver-

35

wendet werden. Beispielsweise ist es möglich, eine Kombination von n-Butylacrylat und Divinylbenzol, Styrol und Methylmethacrylat, Methylacrylat und Butylmethacrylat zu verwenden. Das ethylenisch ungesättigte Monomer C kann ausgewählt werden derart, daß es sich günstig auf die physikalischen Eigenschaften und/oder chemischen Eigenschaften des herzustellenden Copolymers, beispielsweise die Löslichkeit, Verträglichkeit mit einem Bindemittel wie Gelatine oder anderen fotografischen Zusätzen wie farbbgebenden Verbindungen, Ultraviolettstrahlen absorbierenden Mitteln, Antioxidantien und dergleichen, sowie auf die Flexibilität der Schichtzusammensetzungen bzw. der fotografischen Aufzeichnungsmaterialien auswirkt. Obwohl die Monomere C im allgemeinen keine Gruppen enthalten, die eine fotografische Wirksamkeit entfalten, ist es möglich als Monomer C auch solche Verbindungen zu verwenden, die außer der ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Gruppe eine fotografisch wirksame Gruppe, z. B. eine kupplungsfähige Gruppe, enthalten, die jedoch von der in Formel I dargestellten Kupplergruppe verschieden ist. Solche kupplungsfähigen Gruppen können beispielsweise Weißkuppler-oder Maskenkupplereigenschaften haben oder bei Kupplung einen fotografisch wirksamen Rest, z. B. einen Inhibitor oder Entwicklungsbeschleuniger freisetzen.

Die Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Polymere sind vorzugsweise größer als 5000, insbesondere größer als 20.000. Die obere Grenze ist unkritisch und kann, insbesondere wenn als zusätzliches Monomer C bi- oder polyfunktionelle Monomere verwendet werden, Werte von über 10 Millionen erreichen.

35

- 5 Die erfindungsgemäßen polymeren Purpurkuppler werden den farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien in der Regel in Form von Polymerisattdispersionen, z. B. als Polymerlatex zugesetzt.
- 10 Die Polymerisation des Monomergemisches (Monomer K, Monomer S und gegebenenfalls Monomer C) kann nach einem der üblichen Polymerisationsverfahren durchgeführt werden, z. B. durch Emulsionspolymerisation oder durch Polymerisation in einem organischen Lösungsmittel.
- 15 Die Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Monomeren wird im allgemeinen initiiert durch freie Radikale, die gebildet werden durch thermische Zersetzung eines chemischen Initiators, durch Einwirkung eines Reduktionsmittels
- 20 auf eine oxidierende Verbindung (Redox-Initiator) oder durch physikalische Einwirkung, wie Bestrahlung mit Ultraviolettstrahlen oder anderen hochenergetischen Strahlungen, hohen Frequenzen, usw.
- 25 Beispiele für chemische Initiatoren umfassen ein Persulfat (beispielsweise Ammoniumpersulfat oder Kaliumpersulfat usw.), ein Peroxid (beispielsweise Wasserstoffperoxid, Benzoylperoxid oder tert. Butylperoctoat und eine Azonitrilverbindung (beispielsweise 4,4'-Azo-bis-4-cyanoveriansäure oder Azobisisobutyronitril).
- 30
- Beispiele für konventionelle Redox-Initiatoren umfassen Wasserstoffperoxid-Eisen-(II)-salz, Kaliumpersulfat, Natriummetabisulfit und Cer-IV-salz-Alkohol.
- 35

Beispiele für die Initiatoren und deren Funktionen werden
beschrieben von F.A. Bovey, in Emulsion Polymerisation,
Interscience Publishers Inc., New York, 1955, Seiten 59
bis 93.

Als Emulgator, der bei der Emulsionspolymerisation ver-
wendet werden kann, wird eine Verbindung mit oberflächen-
aktiver Wirkung verwendet. Bevorzugte Beispiele dafür um-
fassen Seifen, Sulfonate, Sulfate, kationische Verbin-
dungen, amphotere Verbindungen und hochmolekulare Schutz-
kolloide. Spezielle Beispiele für die Emulgatoren und
deren Funktionen werden beschrieben in Belgische Chemische
Industrie, Bd. 28, Seiten 16 bis 20, 1963.

Ein bei der Herstellung des Polymers oder beim Dispergie-
ren des Polymers in einer wäßrigen Gelatinelösung gegeben-
enfalls verwendetes organisches Lösungsmittel kann vor dem
Vergießen aus der Gießlösung entfernt werden.

Als Lösungsmittel kommen beispielsweise solche in Frage,
die ein gewisses Ausmaß an Wasserlöslichkeit aufweisen,
so daß sie leicht durch Waschen mit Wasser in einem Gela-
tinenudelzustand entfernt werden können, und solche, die
durch Sprühtrocknen, Vakuum- oder Dampfspülen entfernt
werden können.

Beispiele solcher Lösungsmittel umfassen Ester (beispiels-
weise Ethylacetat), Ether, Ketone, halogenierte Kohlenwas-
serstoffe (beispielsweise Methylenchlorid, Trichlorethy-
len), Alkohole (beispielsweise Methanol, Ethanol, Butanol)
und Kombinationen davon.

- 5 Um die Dispersionstabilität zu verbessern und die Flexi-
bilität der aufgeschichteten Emulsion zu verbessern, kann
eine geringe Menge (vorzugsweise nicht mehr als 50 Gew.-%
bezogen auf den erfindungsgemäßen polymeren Kuppler) eines
10 permanenten Lösungsmittels, insbesondere eines mit Wasser
nicht mischbaren hochsiedenden organischen Lösungsmittels,
beispielsweise Dibutylphthalat und/oder Trikresylphosphat,
zugemischt werden. Die Konzentration des permanenten Lö-
sungsmittels soll ausreichend sein, um das Polymer zu pla-
stifizieren, während es in einem Zustand eines festen
15 Teilchens gehalten wird. Andererseits soll die Konzentra-
tion des permanenten Lösungsmittels im Interesse einer ge-
ringen Schichtdicke und Schichtbelastung so gering wie
möglich sein.
- 20 Nachstehend werden einige repräsentative Synthesebeispiele
für die erfindungsgemäßen polymeren Purpurkuppler be-
schrieben.

25 Polymerkuppler 1

Copolymerkuppler aus Pyrazolotriazolmonomer K-2, Butyl-
acrylat und Monomer S-4

- 30 Unter Stickstoff wurden 0,7 g Oleylmethyltaurid in 136 ml
Wasser gelöst und auf 80°C erwärmt. Dann wurden zu dieser
Lösung gleichzeitig 0,57 g einer Initiatorlösung aus 2 g
Kaliumperoxidisulfat in 100 ml Wasser und eine Suspension
aus 4,5 g Kuppler K-2, 7,5 g Butylacrylat und 3 g Mono
35

A-G 5119

mer S-4 in 68 ml Methanol zugegeben. Innerhalb 1 h wurden
weitere 6,8 ml Initiatorlösung zugetropft und dann wurde
2 h bei 80°C nachgerührt. Anschließend wurde das Methanol
abdestilliert und der wäßrige Rückstand wurde auf einen
Feststoffgehalt von 10 Gew.-% eingestellt. Es wurde ein
feinteiliger Latex mit einem Rückstand von <2 % erhalten.

Polymerkuppler 2

Copolymerkuppler aus Pyrazolotriazolmonomer K-2, Ethyl-
acrylat und Monomer S-4

Unter Stickstoff wurden 0,7 g Oleylmethyltaurid in 136 ml
Wasser gelöst und auf 80°C erwärmt. Dann gab man gleich-
zeitig zu dieser Lösung 0,57 g einer Initiatorlösung aus
2 g Kaliumperoxidsulfat in 100 ml Wasser und eine Suspen-
sion aus 4,5 g Kuppler K-2, 6,0 g Ethylacrylat und 4,5 g
Monomer S-4 in 68 ml Methanol. Dann tropfte man in 1 h
weitere 6,8 ml Initiatorlösung zu und rührte 2 h bei 80°C.
Anschließend wurde das Methanol abdestilliert und der wäß-
rige Rückstand auf einen Feststoffgehalt von 10 Gew.-%
eingestellt. Es wurde ein feinteiliger Latex mit einem
Rückstand <2% erhalten.

Polymerkuppler 3 - 21

Unter Verwendung der vorstehend beschriebenen kupplerhal-
tigen Monomere K und der Monomere S wurden die in der

5 folgenden Tabelle 1 beschriebenen Polymerkuppler auf die gleiche Weise wie für die Copolymere in den vorstehenden Beispielen beschrieben hergestellt.

Für die Comonomere C werden folgende Abkürzungen verwendet:

10

BA Butylacrylat
EA Ethylacrylat
EHA Ethylhexylacrylat
MA Methylacrylat
15 BM Butylmethacrylat
PPA i-Propylacrylamid
AS Acrylsäure

20 In der Tabelle 1 sind weiterhin die Vergleichkuppler A und B angegeben, welche keine wiederkehrenden Einheiten eines sauren Monomers aufweisen, sowie die Vergleichskuppler C und D, welche wiederkehrende Einheiten eines wasserlöslichen sauren Monomers enthalten.

25

30

35

Tabelle 1

Polymer- Kuppler	Monomer K	Gew.-%	Monomer S	Gew.-%	Monomer C	Gew.-%
3	K-2	30	S-9	15	BA	55
4	K-2	35	S-12	20	BA	45
5	K-2	30	S-17	10	EA	60
6	K-2	35	S-23	20	EHA	45
7	K-3	30	S-4	30	EA	40
8	K-3	40	S-9	25	MA	35
9	K-3	30	S-11	20	BA/PAA (1:1)	50
10	K-3	35	S-16	25	BA	40
11	K-4	30	S-12	20	BA	50
12	K-4	30	S-11	15	BA	55
13	K-7	30	S-23	20	EA	50
14	K-7	30	S-20	15	BA	55
15	K-7	30	S-3	25	BA	45
16	K-2	30	S-24	30	MA	40
17	K-2	40	S-3	20	BA	40
18	K-2	40	S-1	15	EA	45
19	K-3	35	S-25	20	EA	45
20	K-3	30	S-20	20	BA	50
21	K-2	30	S-6	15	EA	55
22	K-8	30	S-4	20	BA	50
23	K-8	35	S-1	16	EA	49
24	K-8	30	S-5	15	BA	55
25	K-9	30	S-3	20	BA	50
26	K-10	40	S-2	15	BA	45

Tabelle 1

A-G 5119

Polymer- Kuppler	Monomer K	Gew.-%	Monomer S	Gew.-%	Monomer C	Gew.-%
27	K-10	35	S-4	25	EA	40
28	K-10	45	S-5	10	BA	45
29	K-11	30	S-12	20	EA/BA (1:1)	50
30	K-11	50	S-4	10	BA	40
31	K-11	30	S-11	16	EA	54
32	J-11	40	S-4	20	EA	40
A	K-2	30	-	-	BA	70
B	K-2	30	-	-	EA	70
C	K-8	30	-	-	BA/AS (9:1)	70
D	K-11	30	-	-	BA/AS (8:1)	70

AS = Acrylsäure

- 5 Das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und vorzugsweise eine Abfolge
10 mehrerer solcher lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und gegebenenfalls dazwischen angeordneten nicht lichtempfindlichen Bindemittelschichten, wobei mindestens einer der vorhandenen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ein polymerer Purpurkuppler der vorliegenden Erfindung zugeordnet ist.
- 15 Die in den lichtempfindlichen Schichten verwendeten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen können als Halogenid Chlorid, Bromid und Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 12 mol-% aus Iodid, zu 0 bis
20 50 mol-% aus Chlorid und zu 50 bis 100 mol-% aus Bromid bestehen. In bestimmten Ausführungsformen 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
25 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 eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten
30 Fläche des Kornes. In anderen Ausführungsformen 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 heterodisperse,
35

oder auch um monodisperse Emulsionen handeln, die bevorzugt eine mittlere Korngröße von 0,3 μm bis 1,2 μm aufweisen. Die Silberhalogenidkörner können auch einen geschichteten Kornaufbau aufweisen.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und oder spektral sensibilisiert sein; sie können auch durch geeignete zusätze stabilisiert sein. 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 enthält bevorzugt mindestens je eine Silberhalogenidemulsionsschicht für die Aufzeichnung von Licht jedes der drei Spektralbereiche Rot, Grün und Blau. Zu diesem Zweck sind die lichtempfindlichen Schichten in bekannter Weise durch geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe spektral sensibilisiert. Blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten müssen nicht notwendigerweise einen Spektralsensibilisator enthalten, da für die Aufzeichnung von blauem Licht in vielen Fällen die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreicht.

Jede der genannten lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder in bekannter Weise, z.B. bei der sogenannten Doppelschichtanordnung, auch zwei oder auch mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Üblicherweise sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger

näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenid-
emulsionsschichten und diese wiederum näher als blau-
empfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grün-
empfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten
eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet.
Es sind aber auch andere Anordnungen denkbar. Zwischen
Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit ist
in der Regel eine nicht lichtempfindliche Zwischenschicht
angeordnet, die Mittel zur Unterbindung der Fehldiffusion
von Entwickleroxidaionsprodukten enthalten kann. Falls
mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spek-
tralempfindlichkeit vorhanden sind, können diese einander
unmittelbar benachbart sein oder so angeordnet sein, daß
sich zwischen ihnen eine lichtempfindliche Schicht mit
anderer Spektralempfindlichkeit befindet (DE-A-1 958 709,
DE-A-2 530 645, DE-A-2 622 922).

Erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmateriali-
en enthalten üblicherweise in räumlicher und spektraler
Zuordnung zu den Silberhalogenidemulsionsschichten un-
terschiedlicher Spektralempfindlichkeit Farbkuppler zur
Erzeugung der unterschiedlichen Teilfarbenbilder Cyan,
Purpur und Gelb, wobei die polymeren Kuppler der vorlie-
genden Erfindung im allgemeinen einer grünempfindlichen
Silberhalogenidemulsionsschicht zugeordnet sind.

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 bild-
gemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung
gebildeten Silberbild und dem aus dem Farbkuppler erzeug-

- 5 ten 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 Bindemittelschicht.
- 10 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 einer bestimmten Beziehung zueinander
- 15 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.
- 20 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
- 25 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 Silberha-
- 30 logenidemulsionsschichten überwiegend empfindlich sind.
- Rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist folglich bei bevorzugten Ausführungsformen mindestens ein

35

5 nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blau-
grünen Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Kup-
pler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Grünempfindlichen
Silberhalogenidemulsionsschichten ist mindestens ein
nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des pur-
purnen Teilfarbenbildes zugeordnet, wobei gegebenenfalls
10 zusätzlich zu den erfindungsgemäßen polymeren Purpurkupp-
plern auch monomere (niedermolekulare) Purpurkuppler vom
Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder des Pyrazolo-
azols Verwendung finden. Blauempfindlichen Silberhalo-
genidemulsionsschichten schließlich ist mindestens ein
15 nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des gelben
Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Farbkuppler
mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung. Farbkupp-
ler dieser Art sind in großer Zahl bekannt und in einer
Vielzahl von Patentschriften beschrieben. Beispielhaft sei
20 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. VENKATARAMAN in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol.
4, 341 bis 387, Academic Press (1971), verwiesen.

25 Bei den erfindungsgemäßen Farbkupplern wie auch bei den
übrigen im farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial vor-
handenen Farbkupplern kann es sich sowohl um übliche 4-
Äquivalentkuppler handeln als auch um 2-Äquivalentkuppler,
30 bei denen zur Farberzeugung eine geringere Menge Silber-
halogenid erforderlich ist. 2-Äquivalentkuppler leiten
sich bekanntlich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab,
daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten ent-
halten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-

35

Äquivalentkupplern sind sowohl solche zu rechnen, die
5 praktisch farblos sind, als auch solche, die eine intensive
Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird. Letztere Kuppler können ebenfalls
10 zusätzlich in den lichtempfindlichen Silberhalogenid-emulsionsschichten vorhanden sein und dort als Maskenkuppler zur Kompensierung der unerwünschten Nebendichten der Bildfarbstoffe dienen. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind aber auch die bekannten Weißkuppler zu rechnen, die jedoch bei Reaktion mit Far Rentwickleroxida tionsprodukten keinen
15 Farbstoff ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Far Rentwickleroxida tionsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwicklungsinhibitor oder -ac-
20 celerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR- bzw. FAR-Kuppler. Der abgespaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Far Rentwickleroxida tionsprodukten Kupplungsprodukte z.B. Farbstoffe erhalten werden können,
25 die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen.

Unter einer schwachen bzw. eingeschränkten Beweglichkeit
30 ist eine Beweglichkeit zu verstehen, die so bemessen ist, daß die Konturen der bei der chromogenen Entwicklung gebildeten diskreten Farbstoffflecken verlaufen und ineinander verschmiert werden. Dieses Ausmaß der Beweglichkeit ist einerseits zu unterscheiden von dem üblichen Fall der

35

5 völligen Unbeweglichkeit in fotografischen Schichten, der
in der herkömmlichen fotografischen Aufzeichnungsmateri-
alien für die Farbkuppler bzw. die daraus hergestellten
Farbstoffe angestrebt wird um eine möglichst hohe Schärfe
zu erzielen, und andererseits von dem Fall der völligen
Beweglichkeit der Farbstoffe, der beispielsweise bei Farb-
10 diffusionsverfahren angestrebt wird. Die letztgenannten
Farbstoffe verfügen meist über mindestens eine Gruppe, die
sie im alkalischen Medium löslich macht. Das Ausmaß der
erfindungsgemäß angestrebten schwachen Beweglichkeit kann
gesteuert werden durch Variation von Substituenten um bei-
15 spielsweise die Löslichkeit im organischen Medium des Öl-
bildners oder die Affinität zur Bindemittelmatrix in ge-
zielter Weise zu beeinflussen.

20 Für die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien eignen
sich die üblichen Schichtträger, z.B. Träger aus Cellulo-
seestern, z.B. Celluloseacetat und aus Polyestern. Geeig-
net sind ferner Papierträger, die gegebenenfalls beschich-
tet sein können z.B. mit Polyolefinen, insbesondere mit
Polyethylen oder Polypropylen. Verwiesen wird diesbezüg-
25 lich auf die oben angegebene Research Disclosure 17643,
Kapitel XVII.

30 Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des
Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen film-
bildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere Ge-
latine. Begußhilfsmittel und Weichmacher können verwendet
werden. Verwiesen wird auf die in der oben angegebenen Re-
search Disclosure 17643, Kapitel IX, XI und XII.

35

5 Die Schichten des fotografischen Materials können in der
üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern,
die mindestens zwei reaktive oxiran-, Aziridin- oder Acry-
loylgruppen enthalten. Weiterhin ist es auch möglich, die
10 Schichten gemäß dem in DE-A-22 18 009 beschriebenen Ver-
fahren zu härten. Es ist ferner möglich, die fotografi-
schen Schichten bzw. die farbfotografischen Mehrschichten-
materialien mit Härtern der Diazin-Triazin-oder 1,2-Dihy-
drochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsul-
fon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus DE-A-
24 39 551, DE-A-22 25 230, DE-A-22 17 672 wie auch aus Re-
15 search Disclosure 17 643, Kapitel X bekannt.

Weitere geeignete Zusätze werden in der Research Disclo-
sure 17 643 und in "Product Licensing Index" von Dezember
20 1971, Seiten 107-110, angegeben.

Geeignete Farbentwicklersubstanzen für das erfindungs-
gemäße Material sind insbesondere solche vom p-Phenylen-
diamintyp, z.B. 4-Amino-N,N-diethyl-anilinhydrochlorid,
4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N- β -(methansulfonamido)-ethyl-
25 anilinsulfathydrat, 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N- β -hy-
droxyethyl-anilinsulfat, 4-Amino-N-ethyl-N-(2-methoxy-
ethyl)-m-toluidin-di-p-toluolsulfonsäure und N-Ethyl-
N- β -hydroxyethyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare
Farbentwickler sind beispielsweise beschrieben in
30 J.Amer.Chem.Soc. 73, 3100 (1951) und in G. Haist, Modern
Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New
York, Seiten 545 ff.

35 Nach der Farbentwicklung wird das Material üblicherweise

5 gebleicht und fixiert. Bleichung und Fixierung können
getrennt voneinander oder auch zusammen durchgeführt
werden. Als Bleichmittel können die üblichen Verbindun-
gen verwendet werden, z.B. Fe^{3+} -Salze und Fe^{3+} -Komplex-
salze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche
Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-
10 Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B.
Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure,
Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessig-
säure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden
Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin
15 Persulfate.

20

25

30

35

Beispiel 1

5

10

Die erfindungsgemäßen Polymerkuppler 1, 2, 3, 4, 7 und die polymeren Vergleichskuppler A und B wurden verschiedenen Proben einer Silberhalogenidemulsion zugemischt, die dem eingebrachten Farbkuppler entsprechend für Grün sensibilisiert war. Die verwendete Silberhalogenidgelatine-Emulsion bestand aus 75 g Silberbromidiodid (Iodidgehalt 3 mol-%) und 72 g Gelatine bezogen auf 1 kg Emulsion.

15

Die so präparierten Emulsionen wurden auf mit einer Haftschrift versehene Cellulosetriacetatschichtträger aufgetragen und getrocknet.

20

Fotografische Prüfung:

Die einzelnen Proben wurden mittels eines Sensitometers belichtet und danach unter Verwendung des folgenden Farbentwicklers verarbeitet.

25

Farbentwickler

30

Wasser dest.	800	g
Hydroxyethandisphosphonsäure-di-Na-Salz	2	g
Ethylendiamintetraessigsäure-di-Na-Salz	2	g
Kaliumcarbonat	34	g
Natriumhydrogencarbonat	1,55	g
Natriumdisulfit	0,28	g
Natriumsulfit	3,46	g
Kaliumbromid	1,34	g
Hydroxylaminsulfat	2,4	g
N-Ethyl-N-(β -hydroxy)-ethyl-4-amino-3-ethyl-anilinsulfat	4,7	g
Wasser dest. bis 1000 ml		

35

A-G 5119

Verarbeitung

5

Verarbeitung [min]
(25° C)

10

Farbentwickler	10
Stoppbad	4
Zwischenwässerung	5
Bleichbad	5
15 Zwischenwässerung	5
Fixierbad	5
Schlußwässerung	10

20

Bei den Stopp-, Bleich- und Fixierbädern handelt es sich um übliche Badzusammensetzungen. Es wurde ein formalin-freies Schlußbad verwendet.

25

Bestimmt wurde das Absorptionsmaximum $\lambda_{\max}$ und die maximale Farbdichte $D_{\max}$ (Tabelle 2).

30

35

Tabelle 2

5

	<u>Polymerkuppler</u>	<u>D_{max}</u>	<u>λ_{max}</u>
	A (Vergleich)	0,62	545
10	B (Vergleich)	0,54	546
	1	2,90	548
	2	3,10	550
	3	2,74	550
	4	2,83	548
15	7	2,62	550

20 Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß nur mit den erfindungsgemäßen Latexkupplern von Pyrazoloazol Typ gute Maximaldichten erreicht werden. Die Vergleichspolymeren ohne Monomer S sind wegen der geringen Farbdichten für die Praxis unbrauchbar.

Beispiel 2

25

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurden die erfindungsgemäßen Polymerkuppler 22, 30, 32 und die polymeren Vergleichskuppler C und D fotografisch geprüft.

30 Die gemessenen maximalen Farbdichten $D_{\max}$ und das Absorptionsmaximum $\lambda_{\max}$ sind in der nachfolgenden Tabelle 3 wiedergegeben.

35

Tabelle 3

5	Polymerkuppler	$D_{\max}$	$\lambda_{\max}$
	22	2,64	550
	30	2,82	548
10	33	2,70	550
	C	1,12	548
	D	1,48	548

15 Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß nur mit den er-
 findungsgemäßen Latexkupplern vom Pyrazoloazol-Typ, die
 ein wasserunlösliches Monomer S enthalten, hohe Farb-
 dichten erzielt werden, während die unter vergleichbaren
 Bedingungen hergestellten Polymere C und D eine für die
 20 praktische Anwendung zu geringe Farbdichte aufweisen.

25

30

35

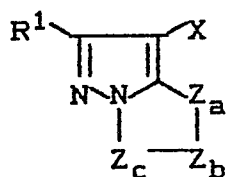
Patentansprüche

5

10

1. Polymerer Farbkuppler, erhalten durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, gekennzeichnet durch wiederkehrende Einheiten eines polymerisierten Monomers K der Formel I

15



I

worin bedeuten

20

R^1 H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl;

X H oder eine durch Kupplung freisetzbare Gruppe;

25

Z_a , Z_b , Z_c eine gegebenenfalls substituierte Methingruppe,
=N- oder -NH-, wobei entweder die Bindung $Z_a - Z_b$ oder die Bindung $Z_b - Z_c$ eine Doppelbindung und die jeweils andere Bindung eine Einfachbindung ist;

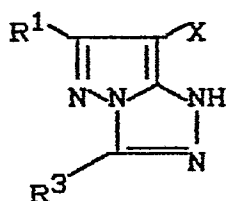
30

wobei mindestens R^1 oder X oder ein Substituent an einer durch Z_a , Z_b oder Z_c dargestellten Methingruppe eine ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Gruppe enthält,

35

und wiederkehrende Einheiten eines polymerisierten Monomers S, das mindestens eine saure Gruppe enthält und bei pH ≤ 6 wasserunlöslich und bei pH ≥ 10 wasserlöslich ist.

2. Polymerer Farbkuppler gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer K der folgenden Formel IV entspricht



IV

worin bedeuten

R^1 H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl;

X H oder eine durch Kupplung abspaltbare Gruppe;

R^3 Alkyl, Aralkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, Alkoxy, eine Carbonamidogruppe, -OH oder COOH,

wobei mindestens R^1 oder X oder R^3 eine ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Gruppe enthält.

3. Polymerer Farbkuppler nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer S eine Carboxylgruppe oder eine phenolische Gruppe enthält.

4. Polymerer Farbkuppler nach einem der Ansprüche 1 bis
5 3, gekennzeichnet durch wiederkehrende Einheiten der
folgenden polymerisierten Monomere:
- 20 - 70 Gew.-% Monomer K
5 - 50 Gew.-% Monomer S
10 0 - 75 Gew.-% eines weiteren Monomers C, das von
Monomer K und von Monomer S verschieden ist.
5. Polymerer Farbkuppler nach Anspruch 4, gekennzeichnet
15 durch wiederkehrende Einheiten der folgenden
polymerisierten Monomere:
- 25 - 50 Gew.-% Monomer K
10 - 30 Gew.-% Monomer S
20 - 65 Gew.-% Monomer C
20
6. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit min-
destens einer grünsensibilisierten Silberhalogenid-
emulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß der
grünsensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschicht
25 ein polymerer Farbkuppler nach einem der Ansprüche 1
bis 5 zugeordnet ist.
- 30
- 35