

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 87109964.4

51 Int. Cl.4: **G03C 7/34**

22 Anmeldetag: 10.07.87

30 Priorität: 22.07.86 DE 3624777

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
27.01.88 Patentblatt 88/04

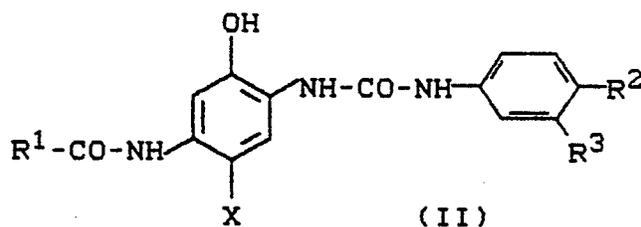
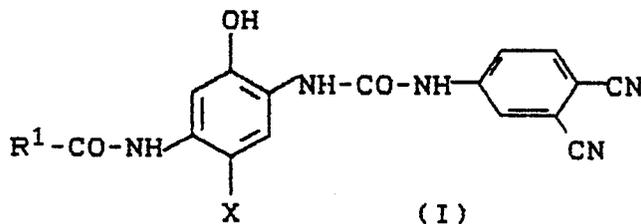
84 Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB

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

72 Erfinder: **Langen, Hans, Dr.**  
**Weidengarten 16**  
**D-5300 Bonn(DE)**  
Erfinder: **Wolff, Erich, Dr.**  
**Balkhauser Weg 6**  
**D-5650 Solingen(DE)**  
Erfinder: **Wiesen, Heinz**  
**Kieselweg 16**  
**D-5350 Euskirchen(DE)**  
Erfinder: **Plamper, Jürgen, Dr.**  
**Am Kiesberg 24**  
**D-5090 Leverkusen(DE)**  
Erfinder: **Ranz, Erwin, Dr.**  
**Euckenstrasse 1**  
**D-5090 Leverkusen(DE)**

54 **Fotografisches farbkupplerhaltiges Material.**

57 Mit einem farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial, das sowohl einen Kuppler der Formel I als auch einen Kuppler der Formel II enthält, können durch chromogene Entwicklung stabile blaugüne Bildfarbstoffe mit einem erwünschten Absorptionsmaximum bei ca. 700 nm erzeugt werden



EP 0 254 151 A2

In den Formeln bedeuten

R<sup>1</sup> eine Ballastgruppe;

X H oder eine von Wasserstoff verschiedene, bei Farbkupplung freisetzbare Gruppe;

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> H, F, Cl, -CN, -CF<sub>3</sub> oder -SO<sub>2</sub>-R<sup>4</sup>, worin R<sup>4</sup> für F, Alkyl oder Alkylamino steht, wobei aber R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> nicht beide gleichzeitig H oder -CN sind.

Fotografisches farbkupplerhaltiges Material

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Material mit einemulgierten phenolischen Blaugrünkupplern mit Phenylureidostruktur.

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 Farbkuppler werden gewöhnlich aromatische, primäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen, insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, verwendet.

Für die Herstellung des blaugrünen Teilbildes werden üblicherweise naphtholische oder phenolische Blaugrünkuppler verwendet. In farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien gab man bisher den ersteren den Vorzug wegen der günstigeren Absorption (bei ca. 700 nm) der aus ihnen bei der chromogenen Entwicklung erzeugten Bildfarbstoffe. Die phenolischen Blaugrünkuppler liefern demgegenüber in der Regel Farbstoffe mit einem Absorptionsmaximum bei kürzeren Wellenlängen.

Obwohl die naphtholischen Blaugrünkuppler besonders bei Anwendung in Farbnegativfilmen in spektraler Hinsicht ideal sind, besteht ein gravierender Nachteil in den unzureichenden Stabilitätseigenschaften der Farbstoffe, insbesondere in der mangelhaften Stabilität gegenüber Feuchtigkeit und Wärme. In dieser Hinsicht sind den naphtholischen Blaugrünkupplern die phenolischen vorzuziehen; die aus ihnen hergestellten Farbstoffe absorbieren aber, wie bereits erwähnt, zu kurzweilig und haben dadurch eine zu hohe unerwünschte Nebendichte im grünen Spektralbereich. Dies führt zu einer entsättigten Farbwiedergabe im Kopiermaterial, falls nicht die zu hohe Nebendichte im grünen Spektralbereich im Farbnegativfilm durch ergänzende Maßnahmen, beispielsweise Verwendung erhöhter Mengen an Maskenkuppler kompensiert wird.

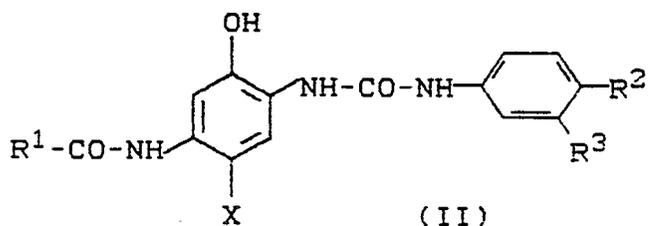
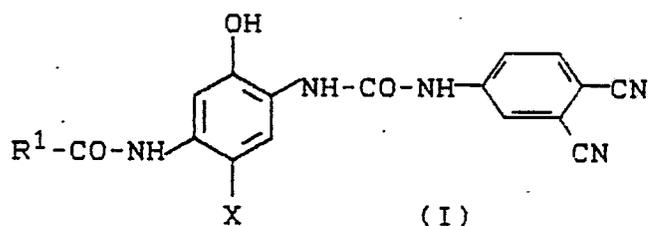
In EP-A-O 028 099 und EP-A-O 067 689 sind phenolische Blaugrünkuppler beschrieben, die in der 2-Stellung des Phenolringes eine im Benzolring substituierte Phenylureidogruppe enthalten. Diese Kuppler liefern bei Farbentwicklung zwar Farbstoffe mit guter Stabilität und vergleichsweise langwelligem Absorptionsmaximum; doch liegt auch bei diesen Farbstoffen das Absorptionsmaximum in der Regel deutlich unterhalb von 700 nm, so daß sie in dieser Hinsicht nicht mit den aus naphtholischen Blaugrünkupplern erhaltenen Farbstoffen vergleichbar sind. Vielmehr weisen auch diese Farbstoffe immer noch eine zu hohe Nebenabsorption im grünen Spektralbereich auf. In EP-A-O 184 057 sind weiterhin Blaugrünkuppler vom Typ des 2-Phenylureidophenol beschrieben, die in der Phenylureidogruppe eine Fluorsulfonylgruppe enthalten. Obwohl diese Farbkuppler hinsichtlich der langwelligen Absorption der aus ihnen hergestellten Farbstoffe ein Optimum darstellen, besteht ein Nachteil darin, daß offenbar die Fluorsulfonylgruppe unter bestimmten klimatischen Bedingungen mit unvernetzten Aminogruppen der Gelatine reagieren kann, was eine Verflachung der Gradation zur Folge haben kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein farbfotografische Aufzeichnungsmaterial anzugeben, das Farbkuppler enthält, die bei der chromogenen Entwicklung ein stabiles blaugrünes Teilfarbenbild mit einem Absorptionsmaximum bei ca. 700 nm und geringer Nebendichte liefern.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer für den roten Spektralbereich sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschicht, dem ein Blaugrünkuppler vom Typ des 2-Phenylureidophenols zugeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß der für den roten Spektralbereich sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschicht mindestens ein Blaugrünkuppler der Formel I und mindestens ein Blaugrünkuppler der Formel II zugeordnet sind

45

50



worin bedeuten

20 R¹ eine Ballastgruppe

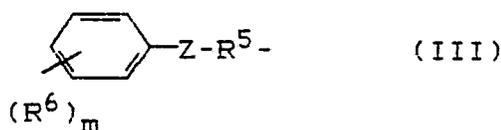
X H oder eine von Wasserstoff verschiedene, bei Farbkupplung freisetzbare Gruppe

R², R³ H, F, Cl, -CN, -CF₃ oder -SO₂-R⁴, worin R⁴ für F, Alkyl oder Alkylamino steht, wobei aber R² und R³ nicht beide gleichzeitig H oder -CN sind.

25 Eine durch X dargestellte freisetzbare Gruppe ist beispielsweise ein Halogenatom wie F, Cl oder Br, oder eine über ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder ein Stickstoffatom angeknüpfte organische Gruppe.

Eine in R² oder R³ enthaltene Alkylgruppe kann geradkettig oder verzweigt sein und beispielsweise 1 - 18 C-Atome enthalten.

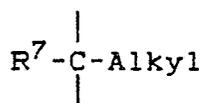
Die durch R¹ dargestellte Ballastgruppe entspricht vorzugsweise der Formel III



35 worin bedeuten:

Z O oder S;

R⁵ eine Methylengruppe oder eine Alkyldengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen der Formel



45 , wobei R⁷ H oder Alkyl bedeutet und wobei Alkyl geradkettig oder verzweigt sein kann;

R⁶ Halogen, Hydroxy, Carboxy, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylsulfamoyl, Arylsulfamoyl, Alkylsulfonamido, Arylsulfonamide, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkoxy-carbonyl oder Acyloxy, worin Alkyl 1 bis 20 C-Atome enthält, worin Aryl vorzugsweise eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe ist und worin Alkyl, Aryl und Aralkyl auch beliebig mit Alkyl, Hydroxy, Carboxy, Alkoxy-carbonyl oder Acyloxy substituiert sein können; und

50 m 1 - 3.

R¹ kann auch ein Segment aus dem Gerüst eines Polymers sein, das entstanden ist durch Polymerisation eines monomeren Kupplers einer der Formeln I und II, worin R¹ für einen Rest steht, der eine polymerisierbare Gruppe enthält. R¹ muß nicht notwendigerweise in beiden Blaugrünkupplern einer bestimmten Kombination von Blaugrünkupplern der Formel I und II identisch sein.

55 Beispiele von Blaugrünkupplern der allgemeinen Formeln I und II, aus denen erfindungsgemäße Kombinationen zusammengestellt werden können, sind im folgenden aufgeführt.

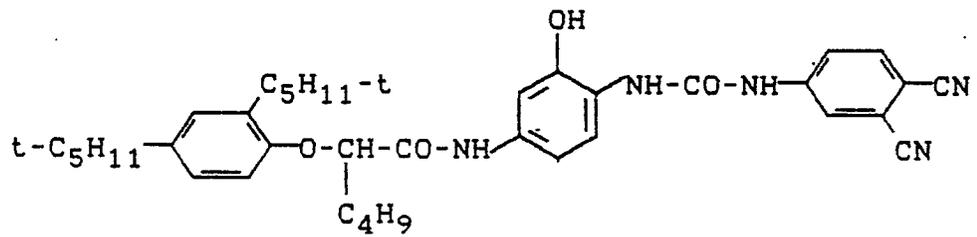
5

10

15

I-1

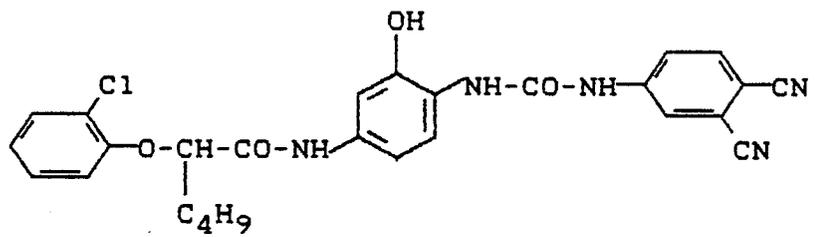
20



25

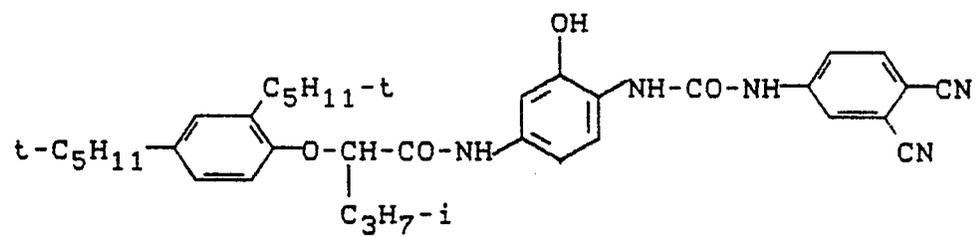
I-2

30



I-3

35



40

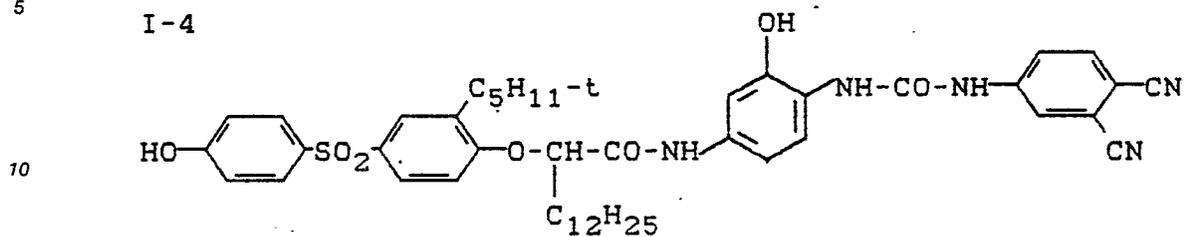
45

50

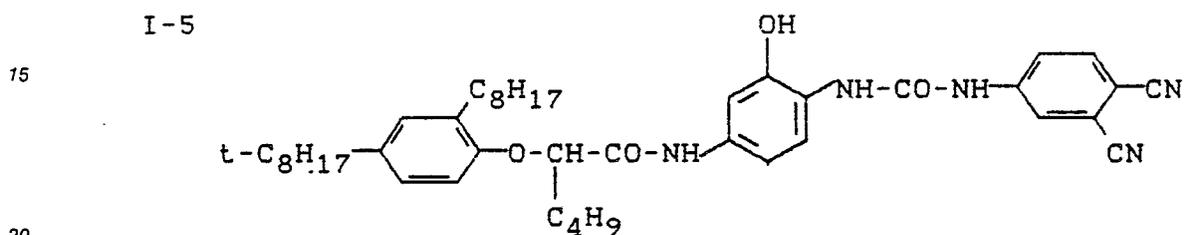
55

5

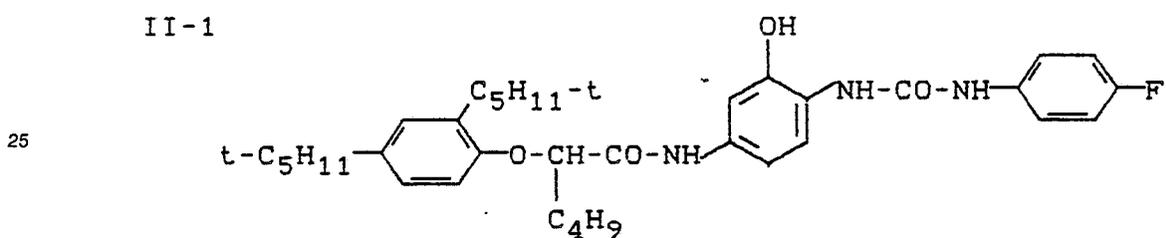
I-4



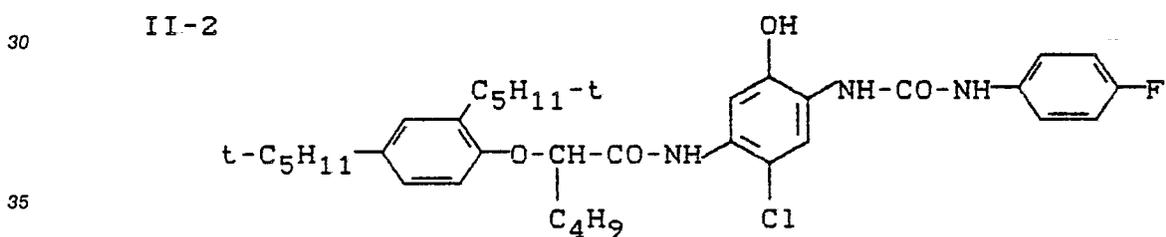
I-5



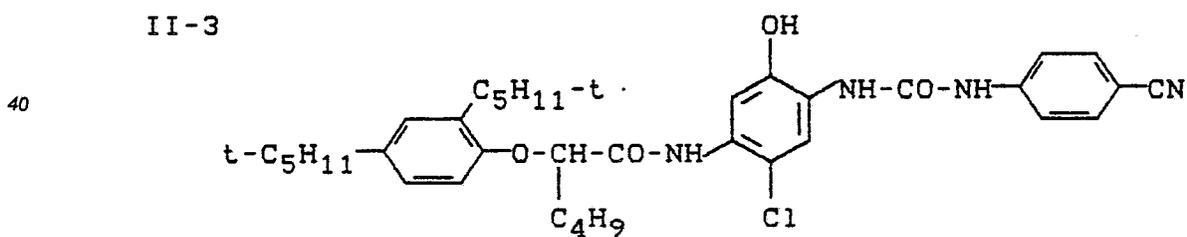
II-1



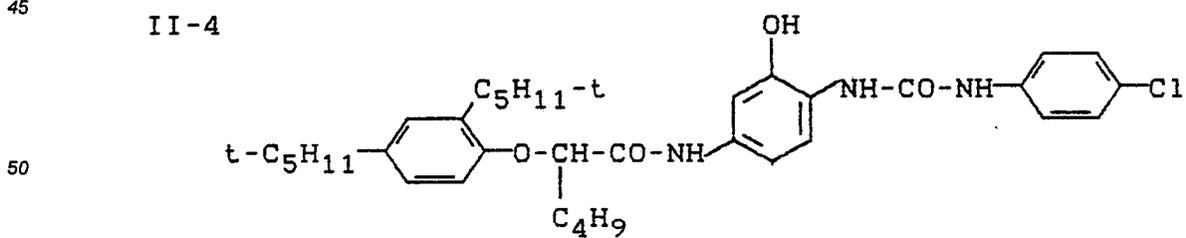
II-2



II-3



II-4

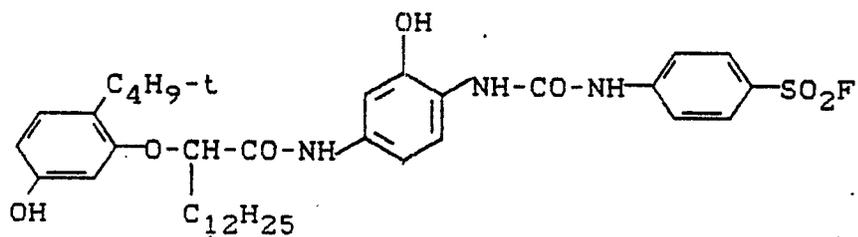


55

5

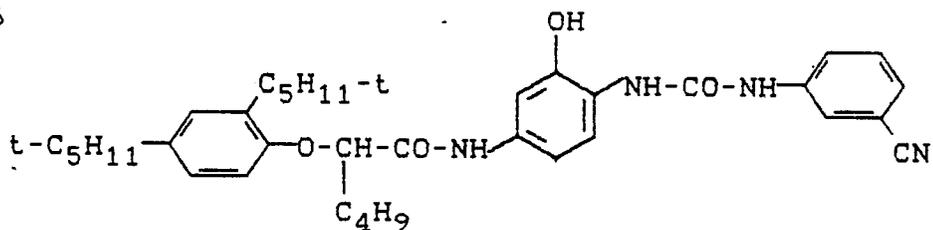
II-5

10



II-6

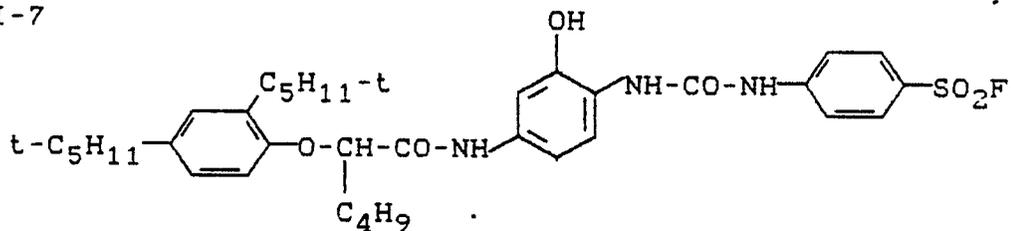
15



20

II-7

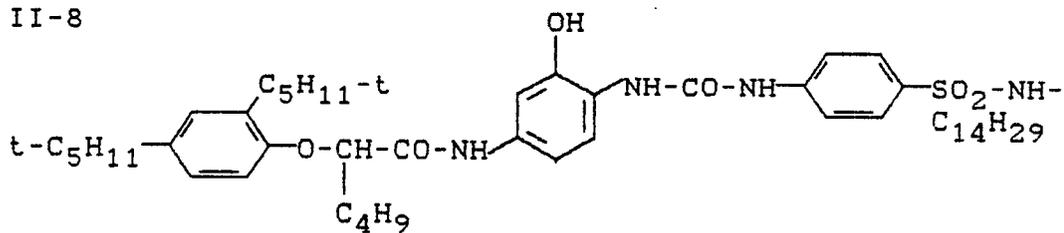
25



30

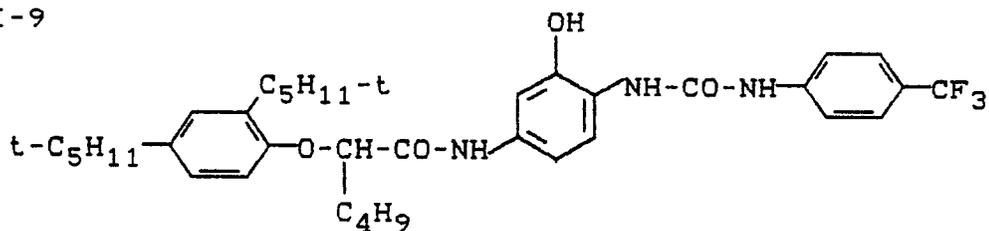
II-8

35



II-9

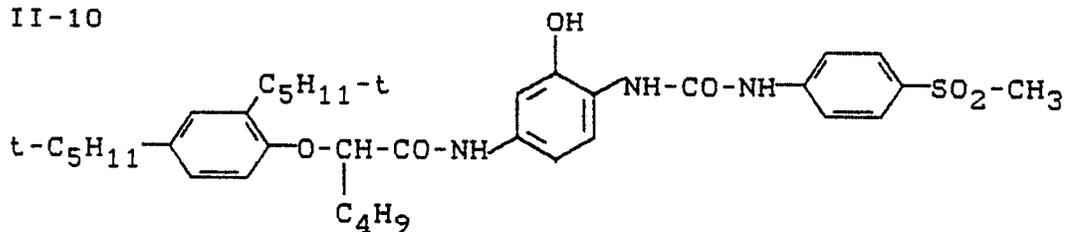
40



45

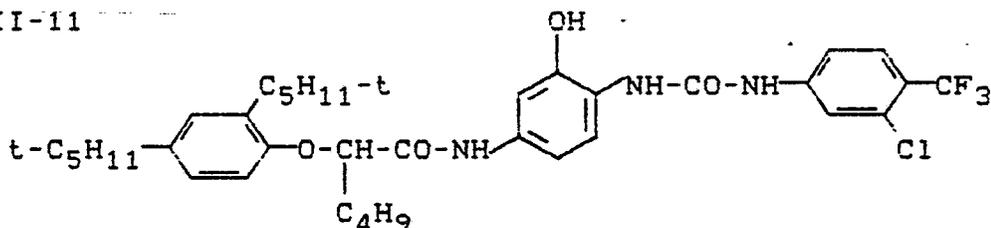
II-10

50



55

II-11



10 Kuppler der allgemeinen Formel I können hergestellt werden nach Methoden, die im Prinzip bekannt sind, z. B. durch Umsetzung von 3,4-Dicyanophenylisocyanat oder Phenyl-3,4-dicyanophenylcarbamit mit einem geeigneten 2-Aminophenol; derartige Methoden sind beispielsweise beschrieben in EP-A-0 028 099, EP-A-0 067 689, EP-A-0 175 573 und EP-A-0 184 057. Das als Zwischenprodukt benötigte 3,4-Dicyanophenylisocyanat kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

15 In eine Vorlage aus 150 g Phosgen in 750 ml Toluol tropft man unter Kühlung bei 0-5°C eine 30-40°C warme Lösung aus 143 g (1 mol) 3,4-Dicyanoanilin in 800 ml Acetonitril. Unter weiterer Phosgeneinleitung und successiver Temperatursteigerung bis 95°C bei gleichzeitigem Abdestillieren des Acetonitrils wird das zunächst gebildete 3,4-Dicyanophenylcarbamidchlorid unter Chlorwasserstoffabspaltung in das 3,4-Dicyanophenylisocyanat umgewandelt. Nach beendeter Chlorwasserstoffentwicklung destilliert man das Toluol im  
20 Vakuum ab und ersetzt es durch 750 ml wasserfreies Ethylacetat.

Die Ausbeute, über volumetrische NCO-Bestimmung ermittelt, beträgt 93-94 % der Theorie.

Kuppler der allgemeinen Formel II sind beispielsweise beschrieben in EP-A-0 028 099, EP-A-0 067 689, EP-A-0 175 573 und EP-A-0 184 057.

25 Brauchbare Ergebnisse werden erhalten, wenn die Kuppler der allgemeinen Formeln I und II kombiniert im Mengenverhältnis zwischen 1:4 und 4:1 eingesetzt werden.

Bei der Herstellung des lichtempfindlichen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials kann die Kombination der diffusionsfesten Blaugrünkuppler der vorliegenden Erfindung in bekannter Weise in die Gießlösung der Silberhalogenidemulsionsschichten oder anderer Kolloidschichten eingearbeitet werden. Beispielsweise können die bevorzugt öllöslichen oder hydrophoben Kuppler aus einer Lösung in einem  
30 geeigneten Kupplerlösungsmittel (Ölbildner) gegebenenfalls in Anwesenheit eines Netz- oder Dispergiermittels zu einer hydrophilen Kolloidlösung zugefügt werden. Die hydrophile Gießlösung kann selbstverständlich neben dem Bindemittel andere übliche Zusätze enthalten. Die Lösung der Kuppler braucht nicht direkt in die Gießlösung für die Silberhalogenidemulsionsschicht oder eine andere wasserdurchlässige Schicht dispergiert zu werden; sie kann vielmehr auch vorteilhaft zuerst in einer wäßrigen nichtlichtempfindlichen  
35 Lösung eines hydrophilen Kolloids dispergiert werden, worauf das erhaltene Gemisch gegebenenfalls nach Entfernung der verwendeten niedrig siedenden organischen Lösungsmittel mit der Gießlösung für die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht oder einer anderen wasserdurchlässigen Schicht vor dem Auftragen vermischt wird.

40 Als lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionen eignen sich Emulsionen von Silberchlorid, Silberbromid oder Gemischen davon, evtl. mit einem geringen Gehalt an Silberiodid bis zu 10 mol-% in einem der üblicherweise verwendeten hydrophilen Bindemittel. Als Bindemittel für die fotografischen Schichten wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt werden.

45 Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und spektral sensibilisiert sein, und die Emulsionsschichten wie auch andere nichtlichtempfindliche Schichten können in der üblichen Weise mit bekannten Härtungsmitteln gehärtet sein.

Üblicherweise enthalten farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mindestens je eine Silberhalogenidemulsionsschicht für die Aufzeichnung von Licht der drei Spektralbereiche Rot, Grün und Blau. Zu diesem Zweck sind die lichtempfindlichen Schichten in bekannter Weise durch geeignete  
50 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 mehr  
55 Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Üblicherweise sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen 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 Entwickleroxidationsprodukten enthalten kann. Falls mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit 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).

Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien zur Herstellung mehrfarbiger Bilder enthalten üblicherweise in räumlicher und spektraler Zuordnung zu den Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit farbgebende Verbindungen, hier besonders Farbkuppler, zur Erzeugung der unterschiedlichen Teilfarbenbilder Blaugrün, 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 Bindemittelschicht.

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 stehen, wobei jeder der Spektralempfindlichkeiten (Rot, Grün, Blau) eine andere Farbe des betreffenden Teilfarbenbildes (z.B. Blaugrün, Purpur, Gelb) 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 mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes zugeordnet, im vorliegenden Fall mindestens je Kuppler der Formeln I und II. Grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes zugeordnet, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder des Pyrazoloazols Verwendung finden. Blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten schließlich ist mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung. Farbkuppler dieser Art sind in großer Zahl bekannt und in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben. Beispielhaft 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. VENKATARAMAN in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971), verwiesen.

Bei den Farbkupplern 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 sowohl solche zu rechnen, die 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 zusätzlich in den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten 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 Farbentwickleroxidationsprodukten 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 Farbentwickleroxidationsprodukten als diffundierender Entwicklungsinhibitor in Freiheit gesetzt wird. Auch andere fotografisch wirksame Verbindungen, z.B. Entwicklungsbeschleuniger oder Schleiermittel, können bei der Entwicklung aus solchen Kupplern freigesetzt werden.

Über die genannten Bestandteile hinaus kann das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung weitere Zusätze enthalten, zum Beispiel Antioxidantien, farbstoffstabilisierende Mittel und Mittel zur Beeinflussung der mechanischen und elektrostatischen Eigenschaften. Um die nachteilige Einwirkung von UV-Light auf die mit dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial hergestellten Farbbilder zu vermindern oder zu vermeiden, ist es 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-1 057 160 beschrieben.

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

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

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

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

Zur Herstellung farbfotografischer Bilder wird das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial, mit einer Far Rentwicklerverbindung entwickelt. Als Far Rentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethinfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Far Rentwicklerverbindungen 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-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin.

Weitere brauchbare Far Rentwickler sind beispielsweise beschrieben in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3100 (1951) und in G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seiten 545 ff.

Nach der Far Rentwicklung wird das Material üblicherweise gebleicht und fixiert. Bleichung und Fixierung können getrennt voneinander oder auch zusammen durchgeführt werden. Als Bleichmittel können die üblichen Verbindungen verwendet werden, z.B. Fe<sup>3+</sup>-Salze und Fe<sup>3+</sup>-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren insbesondere z.B. Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

#### 45 Beispiel 1

0,045 mol Farbkuppler, wie angegeben in Tabelle 1, wurden mit 16 g Dibutylphthalat in 200 ml 10 %iger Gelatinelösung dispergiert und mit 1 kg einer rotsensibilisierten Silberbromidiodidemulsion (5 mol-% Iodid) aus 129 g AgNO<sub>3</sub> und 45 g Gelatine vermischt. Das Gemisch wurde anschließend auf eine Cellulosetriacetatfolie vergossen mit einem Silberauftrag (AgNO<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>) von 3,2 g. Nach Härtung mit einem Carbamoylpyridiniumsalz (CAS Reg.-No. 65411-60-1) über eine zusätzliche Schutzschicht wurde das so hergestellte Material hinter einem Graukeil belichtet und wie in Brit. J. of Photographie, 1974, S. 597 beschrieben, verarbeitet. Es wurden nun bei D = 1,0 (Rot-Filter Status M) die prozentuale Magentanebdichte (Grün-Filter Status M) und die Wellenlänge des Absorptionsmaximums bestimmt (Tabelle 1).

55

Tabelle 1

Kuppler	$\lambda_{\max}$ [nm]	Nebendichte [%]
II-1	687	19,5
II-3	694	14,0
II-9	692	16,0
I-1	708	10,5
I-1 / II-1 (1:1)	699	11,0
I-4 / II-3 (3:7)	700	12,0

Die Tabelle 1 läßt erkennen, daß mit der erfindungsgemäßen Kombination nicht nur das gewünschte Absorptionsmaximum von  $700 \pm 2$  nm ziemlich genau eingestellt werden kann, sondern auch viel geringere Nebendichten erhalten werden.

Beispiel 2

Es wurden Schichten wie im Beispiel 1 hergestellt. Anstelle der dort genannten Vergleichskuppler wurden die in Tabelle 2 zu ersehenden Vergleichskuppler im Vergleich zur erfindungsgemäßen Kombination eingesetzt. Von den so hergestellten Materialien wurde ein Teil 7 Tage lang bei  $60^\circ\text{C}$  und 35 % r. F. gelagert. Der andere Teil wurde bei üblicher Zimmertemperatur aufgehoben. Danach wurden die Materialien wie üblich graduell belichtet und verarbeitet. Aus der Tabelle 2 ist zu ersehen, daß die Vergleichskuppler zwar im gewünschten Absorptionsbereich liegen, daß sie aber nach Lagerung bei erhöhter Temperatur - als Simulation für eine Langzeitlagerung bei Zimmertemperatur - im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Kombinationen einen hohen Verlust an Maximaldichte zeigen.

Tabelle 2

Kuppler	$\lambda_{\max}$ [nm]	Maximaldichte nach 7 d Lagerung	
		Zimmertemperatur	$60^\circ\text{C}/35\%$ r.F.
II-5	700	2,3	0,9
II-7	702	2,1	1,2
I-2 / II-9 (3:7)	698	2,2	2,2
I-4 / II-3 (3:7)	700	2,4	2,3

Beispiel 3

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Color-Negativentwicklung wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO<sub>3</sub> angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g AgNO<sub>3</sub> mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

## 10 Schicht 1 (Antihaloschicht)

Schwarzes kolloidales Silbersol mit 0,32 g Ag und 2,2 g Gelatine.

## 15 Schicht 2 (Zwischenschicht)

0,3 g Gelatine.

## 20 Schicht 3 (1. rotsensibilisierte Schicht)

rotsensibilisierte Silberchloridbromidiodidemulsion (5 mol-% Iodid; 2 mol-% Chlorid; mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm) aus

2,4 g AgNO<sub>3</sub>,

## 25 0,9 mmol Blaugrünkuppler (Tabelle 3)

0,06 g Rotmaske MR-1

0,025 g DIR-Kuppler DC-1

1,2 g Gelatine

30

## Schicht 4 (2. rotsensibilisierte Schicht)

rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (10 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,8 μm) aus

2,9 g AgNO<sub>3</sub>,

## 35 0,25 mmol Blaugrünkuppler

0,02 g der Rotmaske MR-1

0,04 g der DIR-Verbindung DC-2

## 40 Schicht 5 (Zwischenschicht)

0,9 g Gelatine

## 45 Schicht 6 (1. grünsensibilisierte Schicht)

grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,4 μm) aus

2,2 g AgNO<sub>3</sub>,

0,65 g Purpurkuppler M-1

## 50 0,04 g DIR-Kuppler DC-3

0,02 g Gelbmaske MY-1

1,4 g Gelatine

55

Schicht 7 (2. grünsensibilisierte Schicht)

grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (10 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,8  $\mu\text{m}$ ) aus  
2,7 g  $\text{AgNO}_3$ ,

- 5 0,17 g Purpurkuppler M-1  
0,04 g Gelbmaske MY-1  
1,6 g Gelatine

10 Schicht 8 (Gelbfilterschicht)

gelbes kolloidales Silbersol mit 0,07 g Ag und 0,32 g Gelatine

15 Schicht 9 (1. blauempfindliche Schicht)

Silberbromidiodidemulsion (3 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,3  $\mu\text{m}$ ) aus  
0,95 g  $\text{AgNO}_3$ ,

- 20 0,96 g Gelbkuppler Y-1  
1,4 g Gelatine

Schicht 10 (2. blauempfindliche Schicht)

- 25 Silberbromidiodidemulsion (8 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,8  $\mu\text{m}$ ) aus  
1,0 g  $\text{AgNO}_3$ ,  
0,22 g Gelbkuppler Y-1  
1,6 g Gelatine

30

Schicht 11 (Schutzschicht)

1,1 g Gelatine und  
0,8 g des UV-Absorbers UV-1

35

Schicht 12 (Schutzschicht)

0,8 g Gelatine

40

Schicht 13 (Härtungsschicht)

- 45 0,3 g Gelatine und  
0,9 g Härtungsmittel [CAS Reg.-No. 65411-60-1]

Die Formeln der in Beispiel 3 verwendeten Verbindungen sind im folgenden aufgeführt:

50

55

5

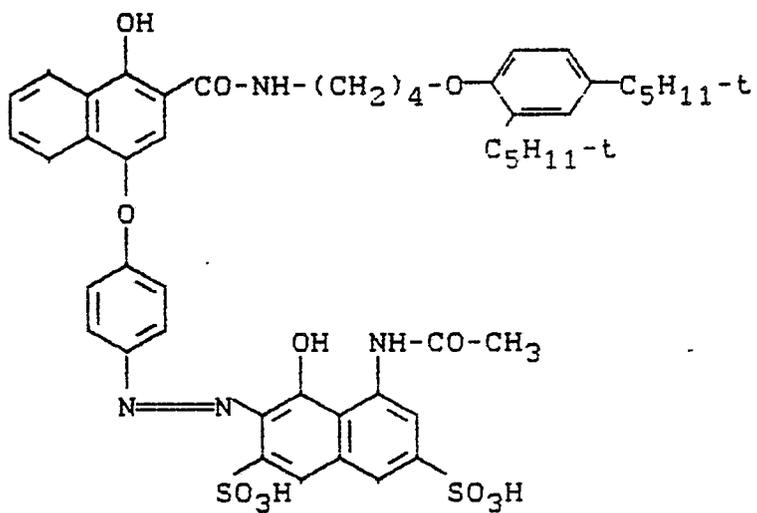
10

15

20

25

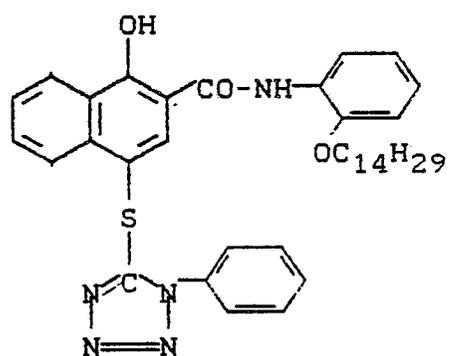
MR-1



30

35

DC-1

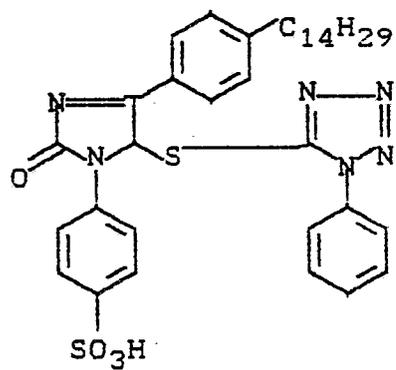


40

45

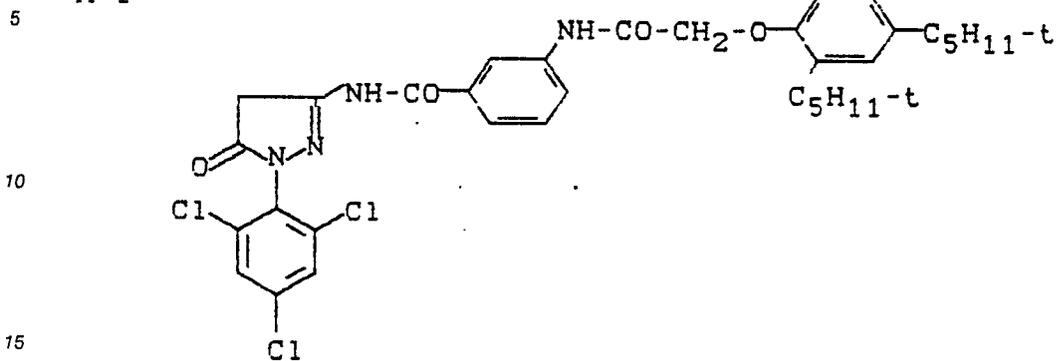
50

DC-2

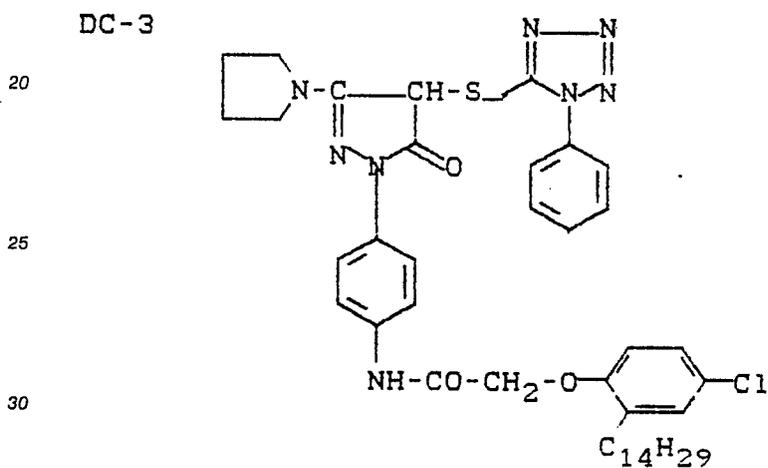


55

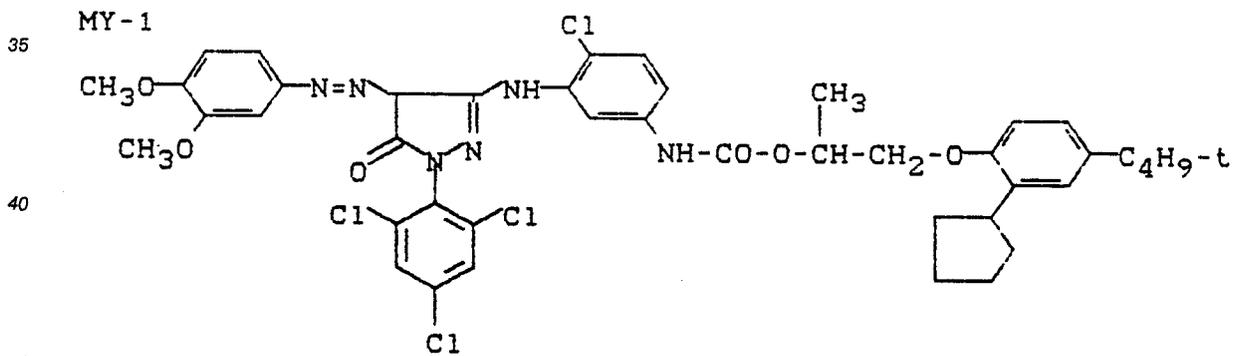
M-1



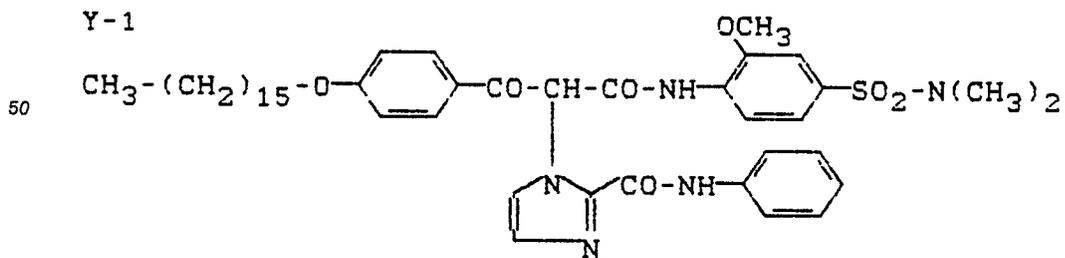
DC-3

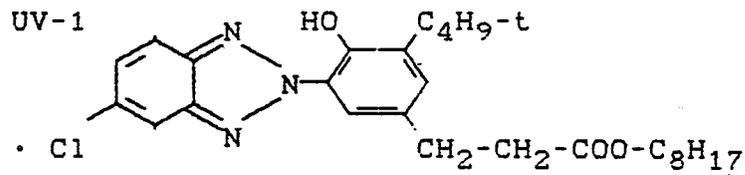


MY-1



Y-1





5

Von dem Aufzeichnungsmaterial des beschriebenen Aufbaus wurden verschiedene Versionen hergestellt, die sich ausschließlich durch den in Schicht 3 und Schicht 4 eingebrachten Blaugrünkuppler unterscheiden.

10

Allgemeine Dispergiervorschrift für die Blaugrünkuppler.

15

100 g Kuppler wurden zusammen mit 80 g Dibutylphthalat in 300 ml Essigester gelöst und bei 50°C in 1,3 l ebenfalls auf 50°C erhitze 7,5 %ige Gelatine, die zusätzlich mit 10 g Natrium-dodecylbenzol-sulfonat versetzt war, einemulgiert. Das niedrigsiedende Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und die zurückbleibende Dispersion bei 6°C erstarrt.

20

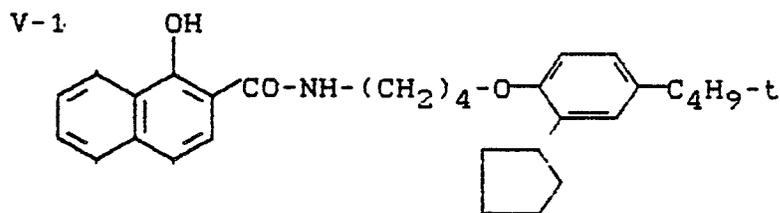
Die bei U. Vielmuth, Fernseh- und Kino-Technik 1/1979, S. 21, beschriebene Farbtafel wurde auf die verschiedenen Materialien aufbelichtet. Nach Verarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden die entsprechenden Negative auf Agfacolor Papier Typ 8 (Technische Daten A 81 der Agfa Gevaert AG) kopiert. Anschließend wurde die Grün- und Magenta wiedergabe farbmetrisch nach DIN 6174 im System CJELAB 1976 ausgewertet. Aus der Tabelle 3 ist deutlich zu ersehen, daß die Sättigung von Grün und Magenta bei den erfindungsgemäßen Kombinationen deutlich höher ist als bei den Vergleichsbeispielen.

Die Sättigung der erfindungsgemäßen Kombinationen ist teilweise sogar höher als in dem Versuch, in dem der naphtholische Blaugrünkuppler der Formel V-1 mit idealen Absorptionseigenschaften, aber sehr schlechter Dunkelstabilität des entw. Farbstoffes, als Vergleichskuppler eingesetzt wurde.

25

30

35



40

45

50

55

Tabelle 3

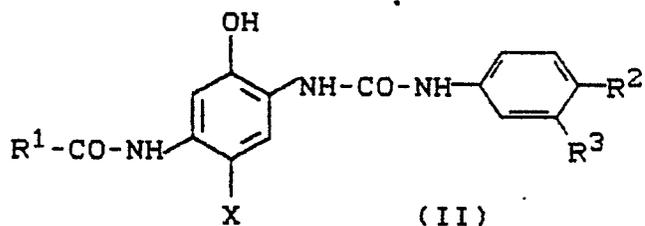
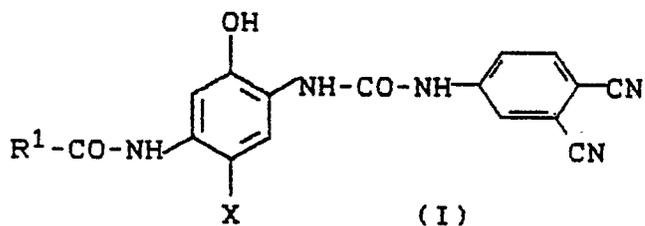
5	Blaugrünkuppler Bg-Kuppler	Farbsättigung $\Delta C$ geg. Original	
		grün	Magenta
10	V-1	-10.8	-10.4
	II-4	-14.3	-14.3
	II-6	-13.2	-12.8
15	II-8	-15.1	-14.7
	II-10	-15.7	-15.1
20	I-5/II-2 (4:6)	-12.3	-12.0
	I-5/II-2 (6:4)	-11.1	-10.9
25	I-3/II-4 (7:3)	-10.0	- 9.8
	I-1/II-6 (6:4)	-10.6	-10.4
30	I-2/II-11 (7:3)	-11.1	-11.3

Vergleich

Erfin-  
dungs-  
gemäß

## Ansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer für den roten Spektralbereich sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschicht, dem ein Blaugrünkuppler vom Typ des 2-Phenylureidophenols zugeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß der für den roten Spektralbereich sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschicht mindestens ein Blaugrünkuppler der Formel I und mindestens ein Blaugrünkuppler der Formel II zugeordnet sind.



worin bedeuten

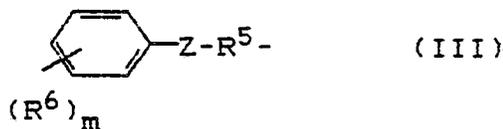
R<sup>1</sup> eine Ballastgruppe

X H oder eine von Wasserstoff verschiedene, bei Farbkupplung freisetzbare Gruppe

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> H, F, Cl, -CN, -CF<sub>3</sub> oder -SO<sub>2</sub>-R<sup>4</sup>, worin R<sup>4</sup> für F, Alkyl oder Alkylamino steht, wobei aber R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> nicht beide gleichzeitig H oder -CN sind.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem der Blaugrünkuppler der Formel I und II R<sup>1</sup> für eine Ballastgruppe der Formel III steht

10



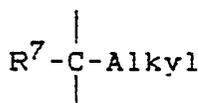
15

worin bedeuten:

Z O oder S;

R<sup>5</sup> eine Methylengruppe oder eine Alkylidengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen der Formel

20



, wobei R<sup>7</sup> H oder Alkyl bedeutet und wobei Alkyl geradkettig oder verzweigt sein kann;

R<sup>6</sup> Halogen, Hydroxy, Carboxy, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylsulfamoyl, Arylsulfamoyl, Alkylsulfonamido, Arylsulfonamide, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkoxy-carbonyl oder Acyloxy, worin Alkyl 1 bis 20 C-Atome enthält und Alkyl, Aryl und Aralkyl auch beliebig mit Alkyl, Hydroxy, Carboxy, Alkoxy-carbonyl oder Acyloxy substituiert sein können; und

m = 1 - 3.

30

35

40

45

50

55