

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 254 151
B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
05.12.90

(51)

Int. Cl.⁵: **G03C 7/34**

(21)

Anmeldenummer: **87109964.4**

(22)

Anmeldetag: **10.07.87**

(54)

Fotografisches farbkupplerhaltiges Material.

(30)

Priorität: **22.07.86 DE 3624777**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.01.88 Patentblatt 88/4

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.12.90 Patentblatt 90/49

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(56)

Entgegenhaltungen:
EP-A-0 084 100
EP-A-0 106 306
EP-A-0 175 573
EP-A-0 184 057

RESEARCH DISCLOSURE, Band 247, Nr. 24734,
November 1984, Seiten 554-556, Industrial
Opportunities Ltd, Emsworth, Hampshire, GB; N.
MONBALIU et al.: "Cyan-forming phenolic couplers for
use in photographic colour elements"
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN; Band 3,
Nr. 82 (E-123), 14. Juli 1979, Seite 94 E 123; &
JP-A-54 60 924 (KONISHIROKU SHASHIN KOGYO
K.K.) 16-05-1979

(73)

Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG,**
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)

EP 0 254 151 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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

5 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
10 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 ersten den Vorzug wegen der günstigeren Absorption (bei ca. 700 nm) der aus ihnen bei der chromogenen
15 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
20 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
30 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
35 reagieren kann, was eine Verflachung der Gradation zur Folge haben kann.

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

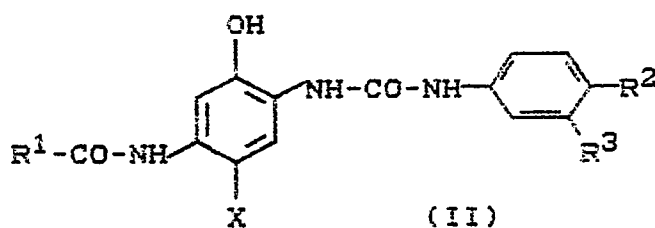
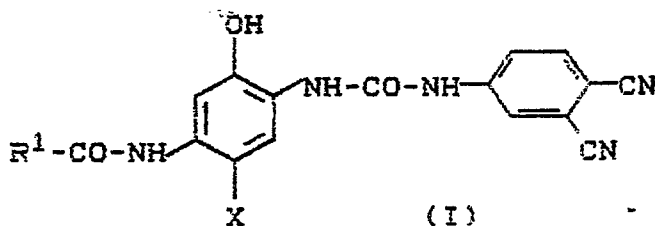
Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer für den roten Spektralbereich sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschicht, dem ein Blaugrünkuppler vom Typ des 2-Phenylureidophenols zugeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß der für den roten Spektralbereich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

50

55

60

65



worin bedeuten

R¹ eine Ballastgruppe

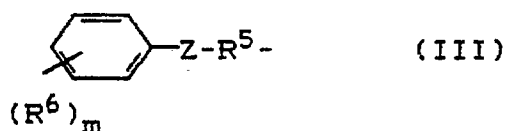
X H oder eine von Wasserstoff verschiedene, bei Farbkupplung freisetzbare Gruppe

R², R³ H, R, 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, und wobei die Kuppler der Formeln I und II in Mengenverhältnissen zwischen 1:4 und 4:1 eingesetzt werden.

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.

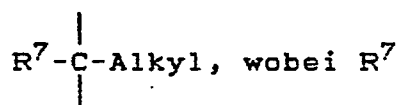
Die durch R¹ dargestellte Ballastgruppe entspricht vorzugsweise der Formel III



worin bedeuten:

Z O oder S;

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



H oder Alkyl bedeutet und wobei Alkyl geradkettig oder verzweigt sein kann;

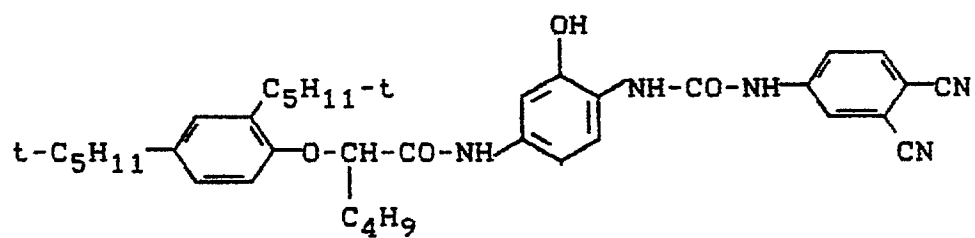
R⁶ Halogen, Hydroxy, Carboxy, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylsulfamoyl, Arylsulfamoyl, Alkylsulfonamido, Arylsulfonamido, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkoxy-carbonyl oder Acyloxy, worin Alkyl 1 bis 20 C-Atome enthält, worin Aryl vorzugsweise eine gegebenenfalls substituierte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

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

I-1

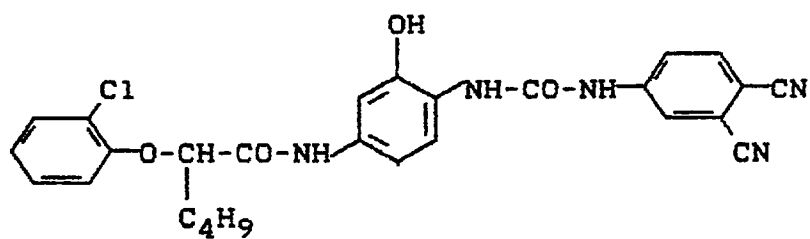
5



10

I-2

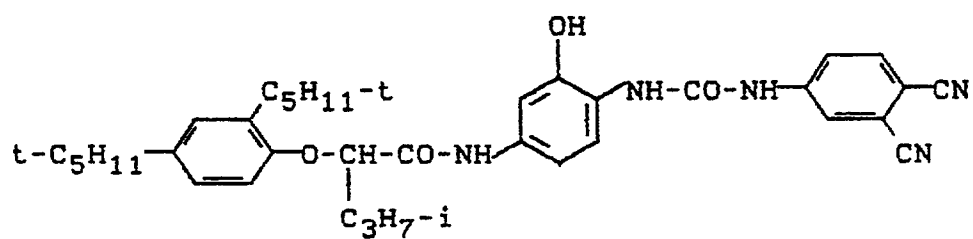
15



20

I-3

25



30

35

40

45

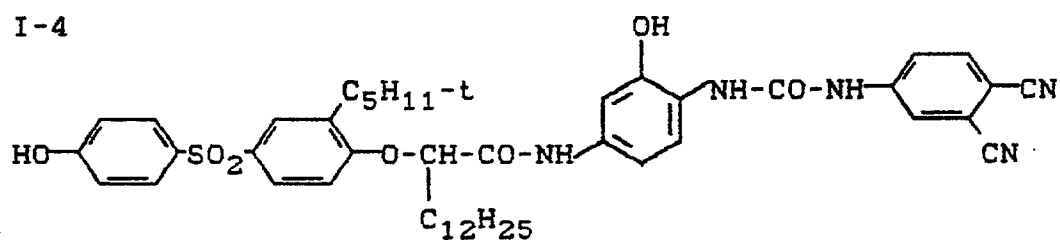
50

55

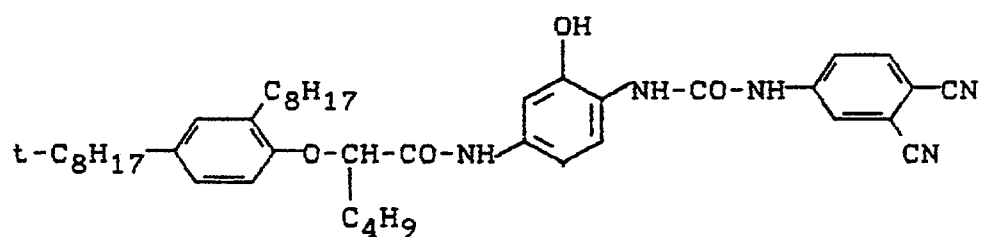
60

65

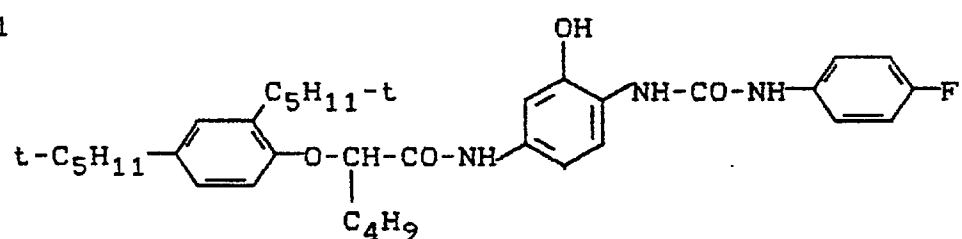
I-4



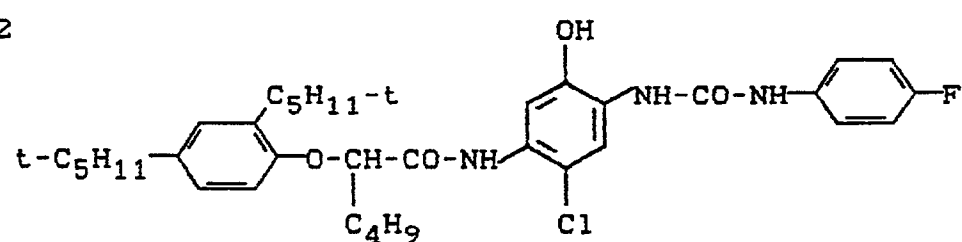
I-5



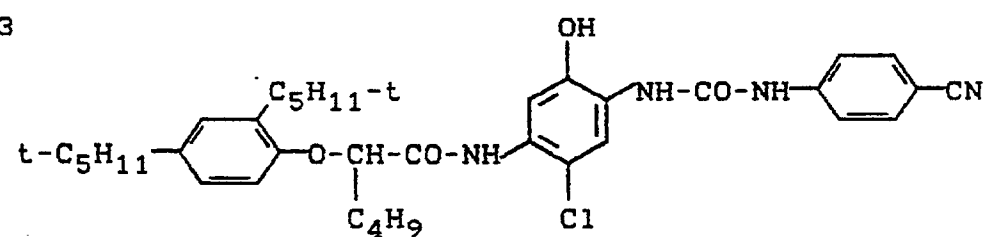
II-1



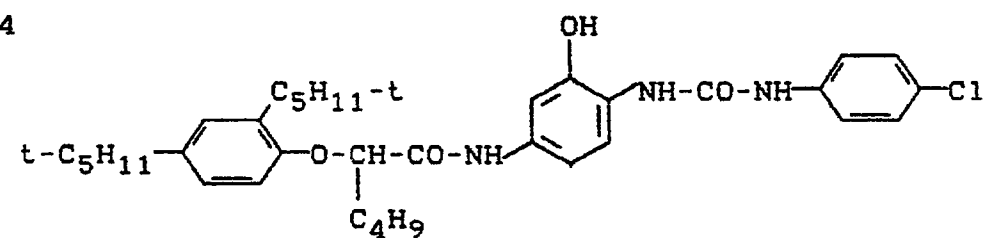
II-2



II-3



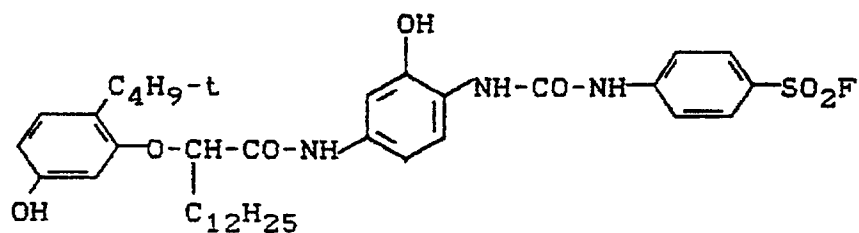
II-4



II-5

5

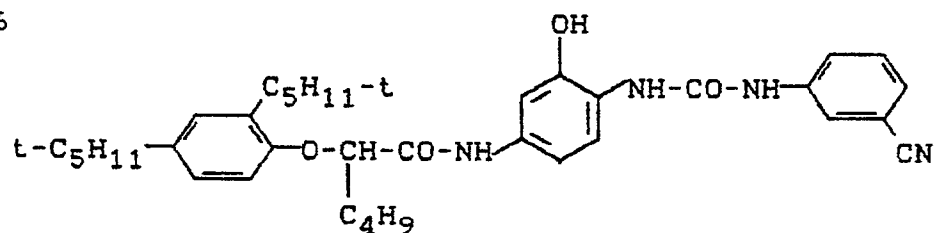
10



II-6

15

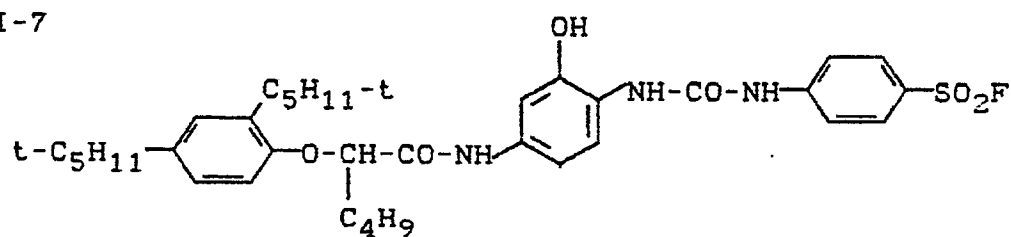
20



II-7

25

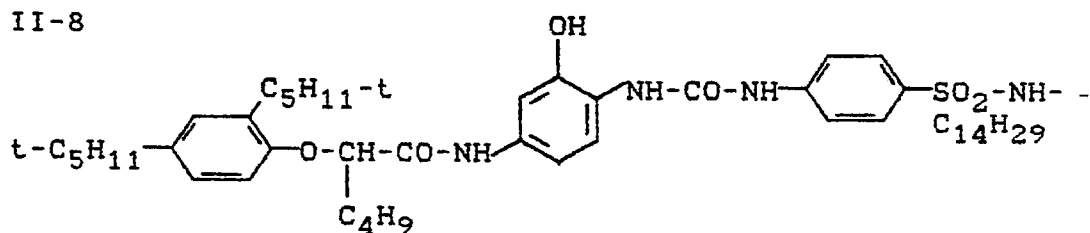
30



II-8

35

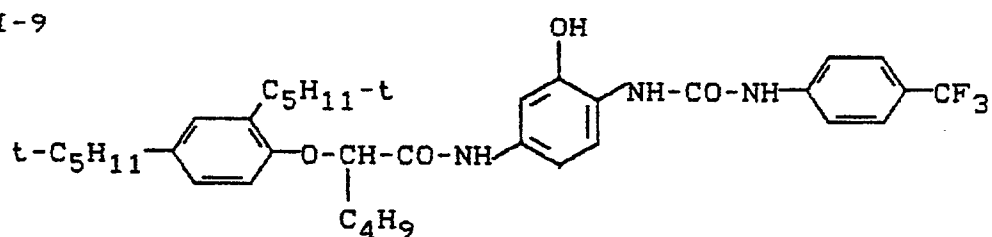
40



II-9

45

50

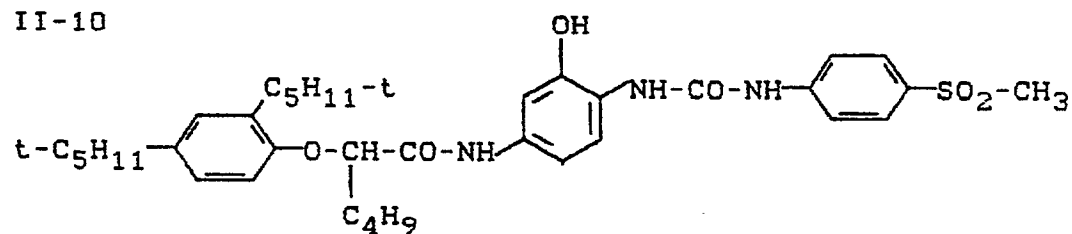


II-10

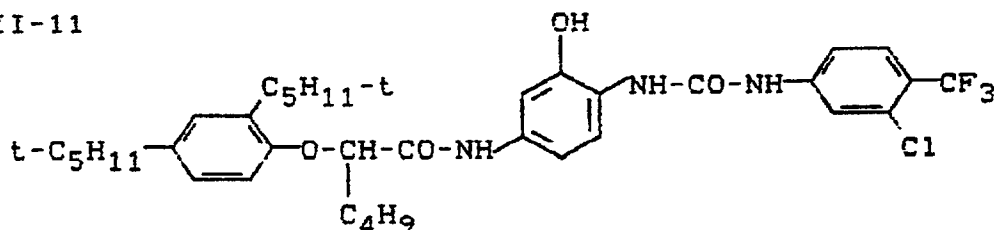
55

60

65



II-11



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-dicyanophenylcarbammat 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:

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 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.

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 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 nicht-lichtempfindlichen 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.

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.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und spektral sensibilisiert sein, und die Emulsionsschichten wie auch andere nicht-lichtempfindliche 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 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 Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Üblicherweise sind rottempfindliche 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 Entwickleroxidaionsprodukten 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).

5 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.

10 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.

15 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.

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 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 25 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 purpur- 30 nen 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. Beispielshaft sei hier auf die Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. PELZ in "Mitteilungen aus 35 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 Farbentwickleroxida- 45 tionsprodukten 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 Farbentwickleroxida- 50 tionsprodukten 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-ab sorbierende 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. 60

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

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen filmbildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere Gelatine. Begußhilfsmittel und 65

Weichmacher können verwendet werden. Verwiesen wird auf die in der oben angegebenen Research Disclosure 17 643 in Abschnitt IX, XI und XII angegebenen Verbindungen.

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

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 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-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin.

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

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

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_3 und 45 g Gelatine vermischt. Das Gemisch wurde anschließend auf eine Cellulose-triacetatfolie vergossen mit einem Silberauftrag (AgNO_3/m^2) 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 Photography, 1974, S. 597 beschrieben, verarbeitet. Es wurden nun bei $D = 1,0$ (Rot-Filter Status M) die prozentuale Magentanebendichte (Grün-Filter Status M) und die Wellenlänge des Absorptionsmaximums bestimmt (Tabelle 1).

Tabelle 1

	Kuppler	$\lambda_{\max}$ [nm]	Nebendichte [%]
10	II-1	687	19,5
	II-3	694	14,0
15	II-9	692	16,0
	I-1	708	10,5
	Vergleich		
20	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 ± 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 ersiehenden Vergleichskuppler im Vergleich zur erfindungsgemäßen Kombination eingesetzt. Von den so hergestellten Materialien wurde ein Teil 7 Tage lang bei 60°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° C/35% r.F.
50	II-5	700	2,3	0,9
	II-7	702	2,1	1,2
	Vergleich			
55	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 m². Für den

Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO_3 angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g AgNO_3 mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

Schicht 1 (Antihaloschicht)

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

Schicht 2 (Zwischenschicht)

- 10 0,3 g Gelatine.

Schicht 3 (1. rotsensibilisierte Schicht)

- 15 rotsensibilisierte Silberchloridbromidiodidemulsion (5 mol-% Iodid; 2 mol-% Chlorid; mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm) aus
 2,4 g AgNO_3 ,
 0,9 mmol Blaugrünkuppler (Tabelle 3)
 0,06 g Rotmaske MR-1
 0,025 g DIR-Kuppler DC-1
 20 1,2 g Gelatine

Schicht 4 (2. rotsensibilisierte Schicht)

- 25 rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (10 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,8 μm) aus
 2,9 g AgNO_3 ,
 0,25 mmol Blaugrünkuppler
 0,02 g der Rotmaske MR-1
 0,04 g der DIR-Verbindung DC-2

30 Schicht 5 (Zwischenschicht)

 0,9 g Gelatine

Schicht 6 (1. grünsensibilisierte Schicht)

- 35 grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,4 μm) aus
 2,2 g AgNO_3 ,
 0,65 g Purpurkuppler M-1
 0,04 g DIR-Kuppler DC-3
 40 0,02 g Gelbmaske MY-1
 1,4 g Gelatine

Schicht 7 (2. grünsensibilisierte Schicht)

- 45 grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (10 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,8 μm) aus
 2,7 g AgNO_3 ,
 0,17 g Purpurkuppler M-1
 0,04 g Gelbmaske MY-1
 1,6 g Gelatine

50 Schicht 8 (Gelbfilterschicht)

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

55 Schicht 9 (1. blauempfindliche Schicht)

- Silberbromidiodidemulsion (3 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,3 μm) aus
 0,95 g AgNO_3 ,
 0,96 g Gelbkuppler Y-1
 60 1,4 g Gelatine

Schicht 10 (2. blauempfindliche Schicht)

- 65 Silberbromidiodidemulsion (8 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,8 μm) aus
 1,0 g AgNO_3 ,

EP 0 254 151 B1

0,22 g Gelbkuppler Y-1
1,6 g Gelatine

Schicht 11 (Schutzschicht)

5

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

Schicht 12 (Schutzschicht)

10

0,8 g Gelatine

Schicht 13 (Härtungsschicht)

15

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:

20

25

30

35

40

45

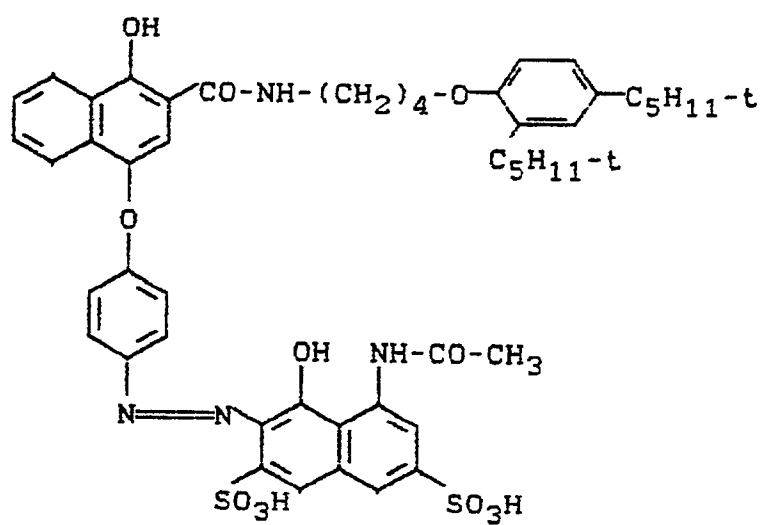
50

55

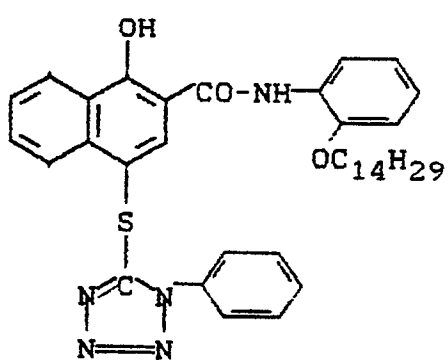
60

65

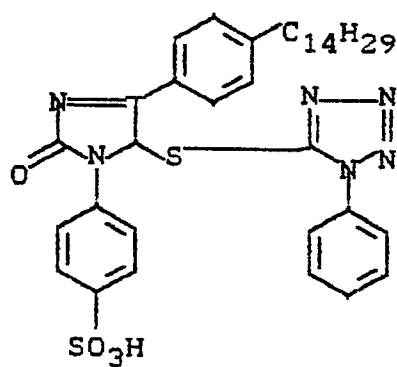
MR-1



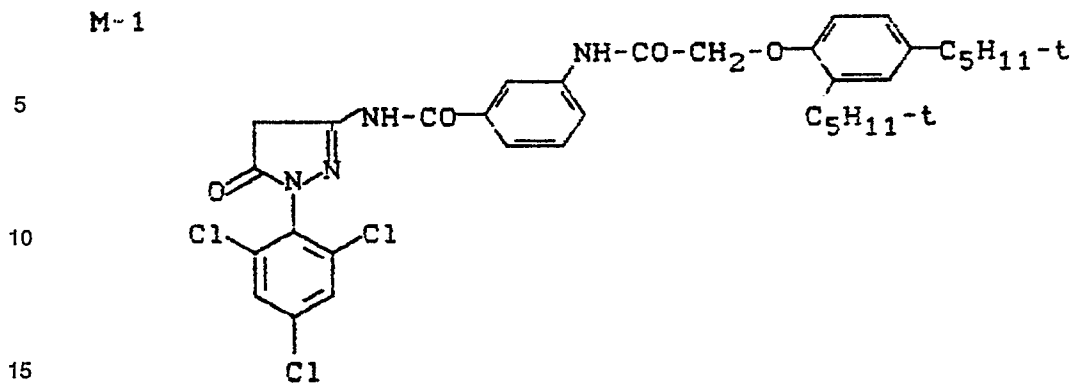
DC-1



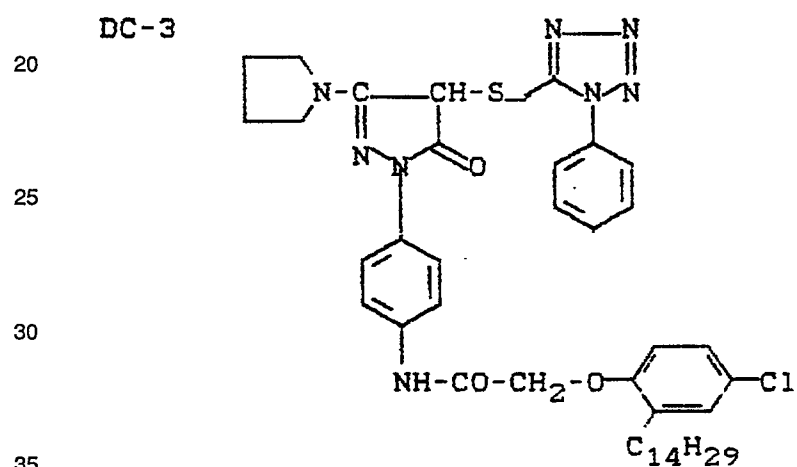
DC-2



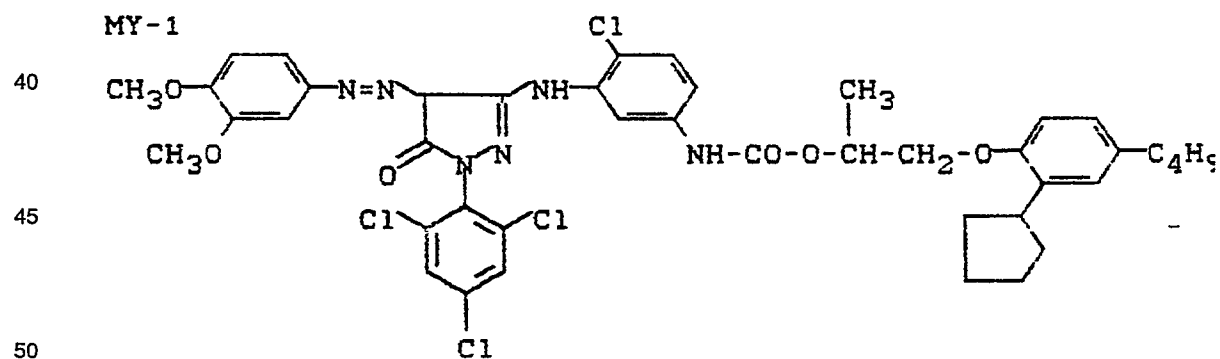
M-1



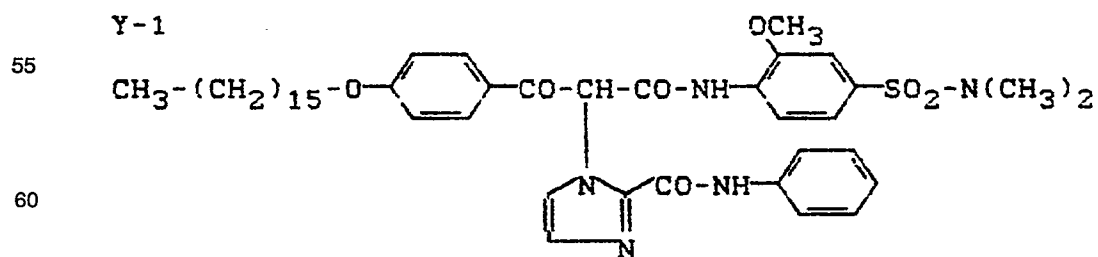
DC-3

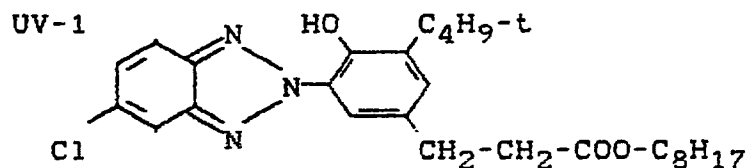


MY-1



Y-1





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

Allgemeine Dispergiervorschrift für die Blaugrünkuppler.

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 erhitzte 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.

Die bei U. Vielmuth, Fernseh- und Kino-Technik 1/1979, S. 21, beschriebene Farbtabelle 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 Magentawiedergabe 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.

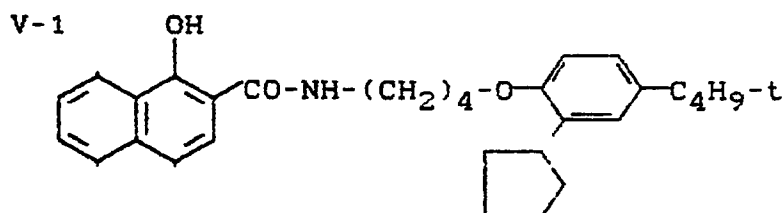
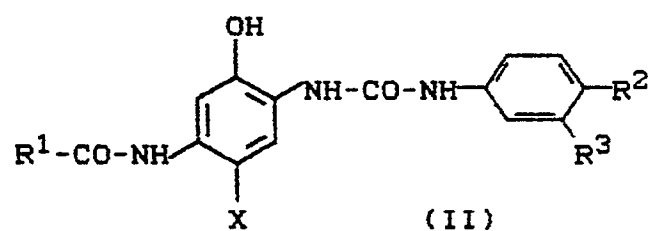
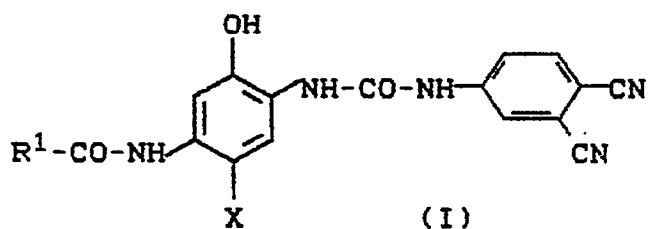


Tabelle 3

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

Patentansprüche

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.



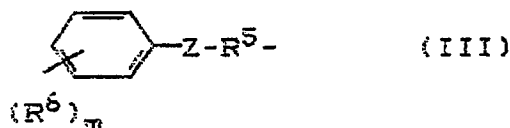
65 worin bedeuten

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, und wobei die Kuppler der Formeln I und II in Mengenverhältnissen zwischen 1:4 und 4:1 eingesetzt werden.

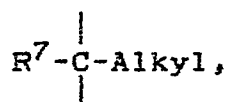
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem der Blaugrünekuppler der Formel I und II R¹ für eine Ballastgruppe der Formel III steht



worin bedeuten:

Z O oder S;

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

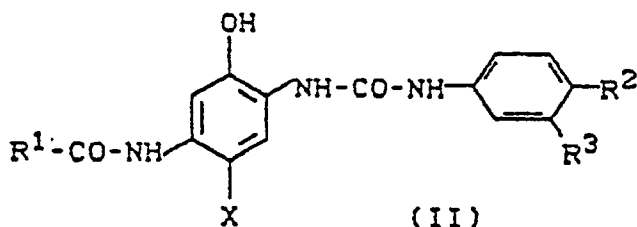
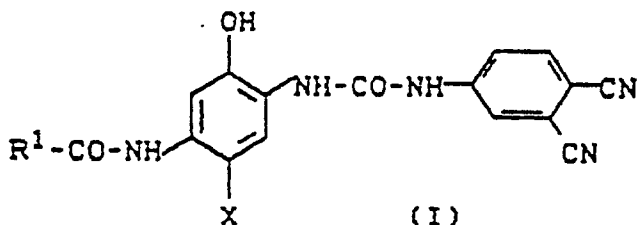


wobei R⁷ H oder Alkyl bedeutet und wobei Alkyl geradkettig oder verzweigt sein kann;

R⁶ Halogen, Hydroxy, Carboxy, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylsulfamoyl, Arylsulfamoyl, Alkylsulfonamido, Arylsulfonamido, 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.

Claims

1. A colour photographic recording material comprising at least one silver halide emulsion layer sensitized for the red spectral region with which a cyan coupler of the 2-phenylureidophenol type is associated, characterized in that at least one cyan coupler corresponding to formula I and at least one cyan coupler corresponding to formula II



in which

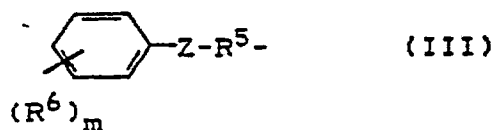
R¹ is a ballast group,

X represents H or a group different from hydrogen which is releasable during the colour coupling reaction,

R², R³ represent H, F, Cl, -CN, -CF₃ or -SO₂-R⁴, where R⁴ is F, alkyl or alkylamino, but are not both H or -CN,

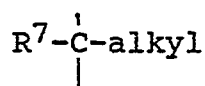
are associated with the silver halide emulsion layer sensitized for the red spectral region, the couplers corresponding to formulae I and II being used in quantitative ratios of 1:4 to 4:1.

2. A recording material as claimed in claim 1, characterized in that, in at least one of the cyan couplers corresponding to formula I and II, R¹ is a ballast group corresponding to formula III



in which
Z is O or S,

R⁵ is a methylene group or a C₂-20 alkylidene group corresponding to the formula

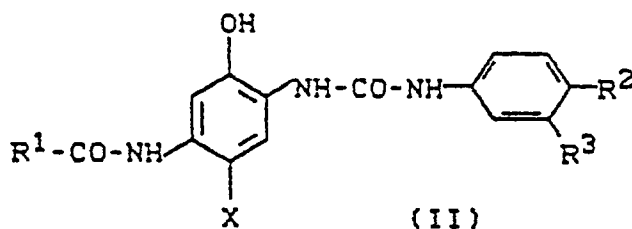
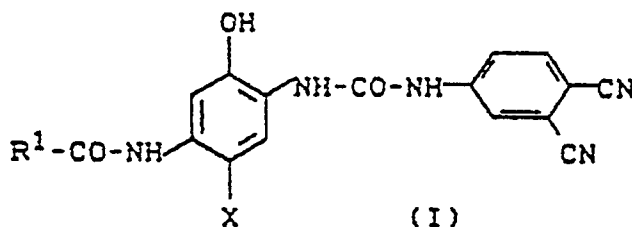


where R⁷ is H or linear or branched alkyl:

R⁶ is halogen, hydroxy, carboxy, alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkoxy, aryloxy, alkylsulfamoyl, arylsulfamoyl, alkylsulfonamido, arylsulfonamido, alkylsulfonyl, arylsulfonyl, alkoxycarbonyl or acyloxy, where alkyl contains 1 to 20 C atoms and alkyl, aryl and aralkyl may also be substituted as required by alkyl, hydroxy, carboxy, alkoxycarbonyl or acyloxy, and
m = 1-3.

Revendications

1. Support d'enregistrement pour la photographie en couleur, comprenant au moins une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent sensibilisée pour la région spectrale du rouge, auquel est associé un copulant cyan du type du 2-phényluréidophénol, caractérisé par l'association à la couche d'émulsion à l'halogénure d'argent sensibilisée à la région spectrale du rouge, d'au moins un copulant cyan de formule I et au moins un copulant cyan de formule II:



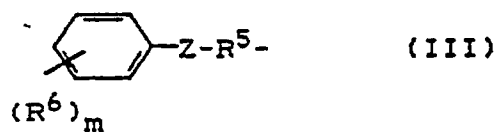
formules dans lesquelles

R¹ est un groupe ballast

X représente H ou un groupe différent de l'hydrogène, pouvant être libéré au moment de la copulation

R², R³ représentent H, F, Cl, -CN, -CF₃ ou -SO₂-R⁴, où R⁴ représente le fluor, un radical alkyle ou alkylamino, R² et R³ ne pouvant toutefois pas représenter tous deux en même temps H ou -CN, et les copulants des formules I et II sont utilisés dans des rapports quantitatifs compris entre 1:4 et 4:1.

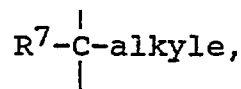
2. Support d'enregistrement suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins l'un des copulants cyan de formules I et II porte un groupe ballast R¹ de formule III



dans laquelle

Z représente 0 ou S;

R⁵ est un groupe méthylène ou un groupe alkylidène ayant 2 à 20 atomes de carbone, de formule



dans laquelle R⁷ représente H ou un radical alkyle et la portion alkyle peut être à chaîne droite ou à chaîne ramifiée;

R⁶ est un halogène, un radical hydroxy, carboxy, alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alkoxy, aryloxy, alkylsulfamoyle, arylsulfamoyle, alkylsulfonamido, arylsulfonamido, alkylsulfonyle, arylsulfonyle, alkoxy-carbonyle ou acyloxy, dont la partie alkyle contient 1 à 20 atomes de carbone, et les radicaux alkyle, aryle et aralkyle peuvent aussi être substitués à volonté avec un substituant alkyle, hydroxy, carboxy, alkoxy-carbonyle ou acyloxy, m et 2 a une valeur de 1 à 3.