

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 257 451
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87111670.3

(51) Int. Cl. 4: G03C 7/38 , G03C 7/26

(22) Anmeldetag: 12.08.87

(30) Priorität: 21.08.86 DE 3628318

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.03.88 Patentblatt 88/09

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

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

(72) Erfinder: Renner, Günter, Dr.
Wagnerstrasse 50
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: Sobel, Johannes, Dr.
Willi-Baumeister-Strasse 9
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: Wagner, Klaus, Dr.
Heymannstrasse 28
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: Junkers, Günter, Dr.
Bergische Landstrasse 210
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: Sommer, Friedhelm, Dipl.-Chem.
Walter-Flex-Strasse 19
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(54) **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

(57) 3-Anilinopyrazolone zeigen in Kombination mit Ölbildnern vom Alkylphenol-Typ um etwa 8 bis 12 nm nach längeren Wellenlängen verschobene Absorptionsmaxima und eine weiter nach dem UV-Bereich verschobene Blaunebenabsorption und somit eine verminderte Gelb-Nebendichte.

EP 0 257 451 A2

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Pyrazolon-Purpurkuppler und ein Ölbildner zugeordnet ist.

Es ist bekannt, farbfotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d.h. dadurch, daß man ein bildmäßig belichtetes Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen entwickelt, wobei das in Übereinstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxidationsprodukt der Entwicklersubstanzen mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes reagiert.

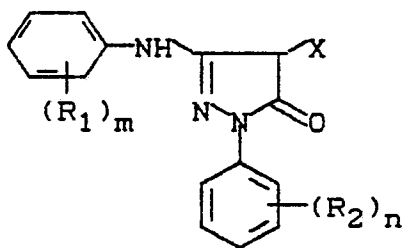
Als Purpurkuppler, d.h. als Farbkuppler, die zur Erzeugung des purpurnen Farbbildes geeignet sind, werden im allgemeinen Verbindungen verwendet, die sich vom Pyrazolon-5 ableiten. Gebräuchliche Purpurkuppler sind bei spielsweise Pyrazolon-5-Verbindungen, die in 3-Stellung durch eine Acylamino-
gruppe substituiert sind. Diesen gegenüber zeichnen sich 3-Anilinopyrazolon-5-kuppler durch eine -schmalbandige Absorption aus, was zu brillanten Farbwiedergaben führt, durch geringe Nebendichten sowohl im roten als auch im blauen Spektralbereich, durch Heiz-, Tropen- und Lagerschrankstabilität, durch hervorragende Lichtstabilität der mit p-Phenylendiaminen gebildeten Azomethinfarbstoffe und durch hohe
Reaktivität und Kupplungsaktivität aus. Dennoch bestehen gravierende Nachteile beim Einsatz von Anilino-
pyrazolonen in Colornegativ- und Colorumkehrfilmen, da ihre Absorptionsmaxima gegenüber Acylaminopyra-
zolonen charakteristisch nach kürzeren Wellenlängen verschoben sind, und somit Printkompatibilität und
Duplizierbarkeit bei Verwendung üblicher Reproduktionseinrichtungen nicht gegeben ist. Unter Printkompati-
bilität werden die Reproduktionseigenschaften eines Aufnahmемaterials auf technisch üblichen Wiederga-
bematerialien unter Verwendung technischer üblicher Kopierspeicher verstanden. Weiterhin bestehen Beden-
ken gegen den Einsatz von 3-Anilinopyrazolonen in Aufnahmемaterialien aufgrund der erhöhten Körnigkeit
der gebildeten Farbstoffe.

Der Erfindung lag also die Aufgabe zugrunde, eine Möglichkeit zum Einsatz von 3-Anilinopyrazolonen zu finden, bei der die oben angegebenen Nachteile nicht auftreten, die vorteilhaften Eigenschaften aber erhalten bleiben.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß man 3-Anilinopyrazolone mit Alkylphenolen als Ölbildnern verwendet. Alkylphenole sind zwar schon als Ölbildner für Purpurkuppler verwendet worden, beispielsweise in US-PS 2 835 579 und EP-OS 137 722, allerdings im Zusammenhang mit 3-Acylaminopyrazolon-5-Verbindungen oder mit Triazolopyrazolonen, wobei durch den Gebrauch von
Alkylphenolen als Ölbildner insbesondere die Eigenschaften Farbdichte, Formaldehydbeständigkeit und
Empfindlichkeit beeinflußt wurden. Insbesondere aus der EP-OS 137 722 geht hervor, daß eine Verbesse-
rung in den genannten Eigenschaften ausschließlich bei Triazolopyrazolonen beobachtet wird.

Es war daher überraschend, festzustellen, daß die Kombination von 3-Anilinopyrazolonen mit Ölbildnern vom Alkylphenol-Typ zu farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien führt, bei denen die gebildeten Farb-
stoffe eine geringe Halbbandbreite, um etwa 8 bis 12 nm nach längeren Wellenlängen verschobene
Absorptionsmaxima, eine weiter nach dem UV-Bereich verschobene Blauabsorption und somit eine vermin-
derte Gelb-Nebendichte und eine verbesserte Körnigkeit bei gleicher Schärfe aufweisen.

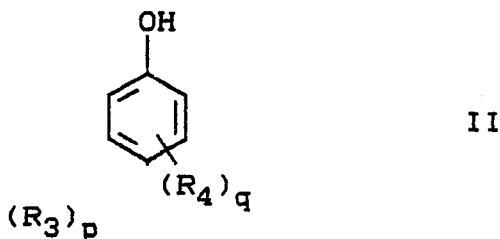
Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein 3-Anilinopyrazolonkuppler der allgemeinen For-
mel I



I

worin
n 1 bis 5,
m 1 bis 3,
X eine absaltbare Gruppe,

R₁ Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Acylamino und
 R₂ Halogen, Cyano, Thiocyanato, Alkoxy, Alkyl, Acylamino, Alkoxy-carbamyl bedeuten,
 sowie als Ölbildner eine phenolische Verbindung der allgemeinen Formel II



worin

p 1 bis 5,

q eine Zahl $\leq (5-p)$,

R₃ Alkyl oder Cycloalkyl und

R₄ ein von Alkyl unterschiedener beliebiger Substituent bedeuten,

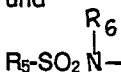
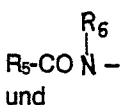
wobei die Anzahl der C-Atome der Alkylreste R₃ ≥ 8 ist,

zugeordnet sind.

Geeignete abspaltbare Gruppen X sind z.B. Wasserstoff oder eine als Anion nach der Farbkupplung alkalisch abspaltbare Gruppe, vorzugsweise -S-Aryl, -O-Aryl, -NH-Acyl, Heterocyclyl, -N=N-Aryl.

Hiervon sind -S-Aryl und -N=N-Aryl besonders bevorzugt, wobei Aryl insbesondere für einen gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor und Brom, C₁ bis C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy substituierten Phenyl oder Naphthylrest steht.

Alkoxy R₁, R₂ und R₅ ist insbesondere C₁-C₁₆-Alkoxy, Acylamino R₁ und R₂ bzw. als abspaltbare Gruppe X entspricht vorzugsweise den Formeln



wobei R₅ Alkyl, Aryl, Alkoxy oder Aryloxy bedeutet und R₆ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht.

Alkyl R₂, R₃ und R₅ ist insbesondere C₁-C₁₆-Alkyl, Aryl bzw. Aryloxy R₅ sind insbesondere Phenyl und Phenoxy. Die Alkoxy-carbamylreste haben bevorzugt C₁-C₁₆-Alkoxygruppen.

Cycloalkyl R₃ ist insbesondere C₅-C₇-Cycloalkyl. R₄ steht vorzugsweise für Methoxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy oder Chlor.

Alkylthio R₁ ist insbesondere C₁-C₁₆-Alkylthio.

Kuppler und/oder Ölbildner können sich in einer der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht benachbarten Schicht befinden, werden aber vorzugsweise in die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht eingearbeitet. Bekannte Methoden zur Einarbeitung von Kuppler und Ölbildner in die Silberhalogenidemulsionsschicht sind beispielsweise in der US-PS 2 322 027 beschrieben.

Geeignete 3-Anilinopyrazolon-5-Verbindungen sind nachfolgend aufgeführt:

5

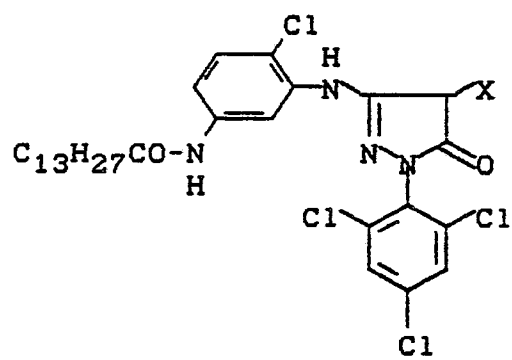
10

15

20

25

30

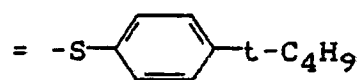


35

X = -H

(M 1)

40



(M 2)

45

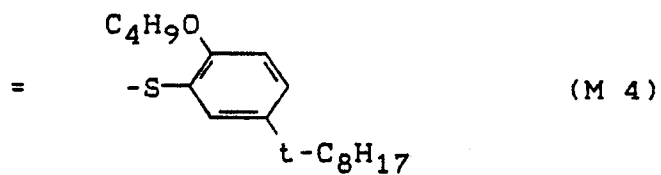
50

55

5

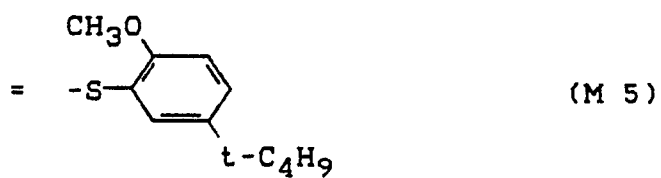


10



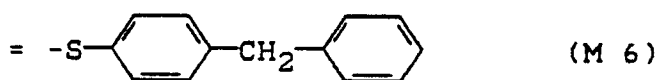
15

20

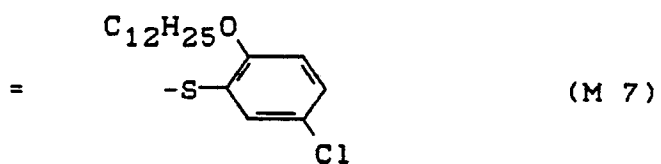


25

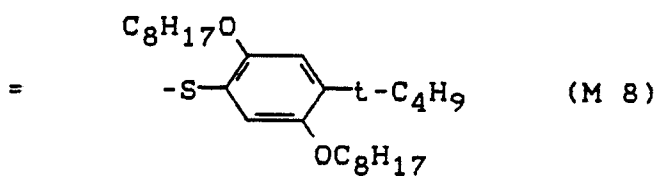
30



35

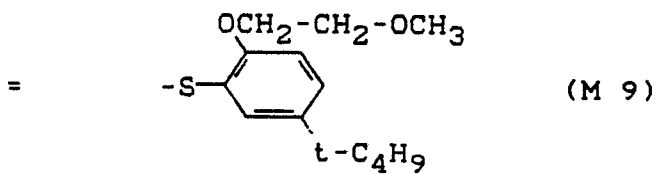


40



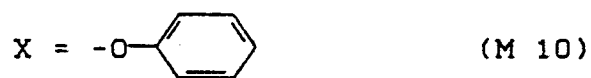
45

50

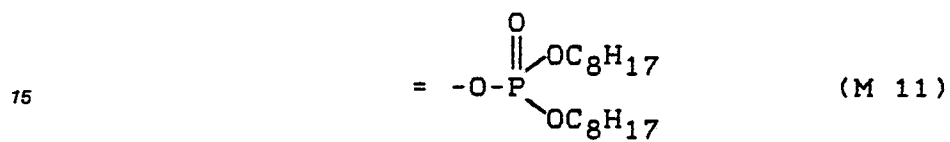


55

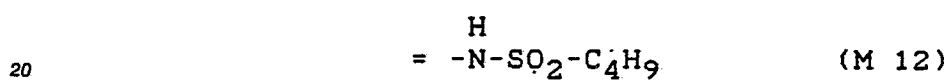
5



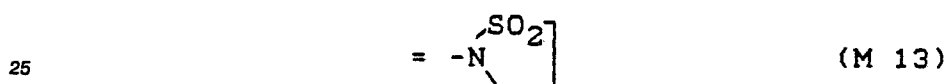
10



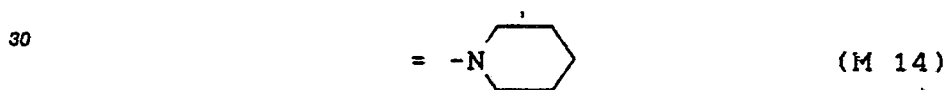
15



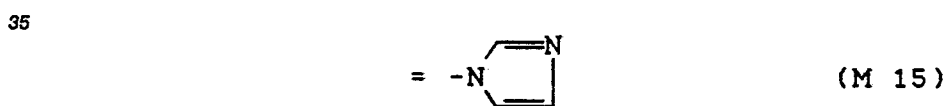
20



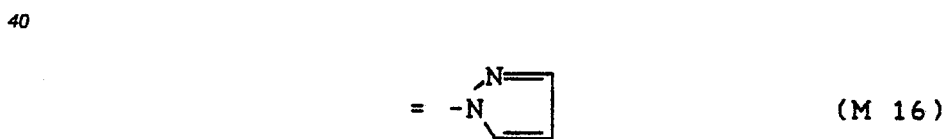
25



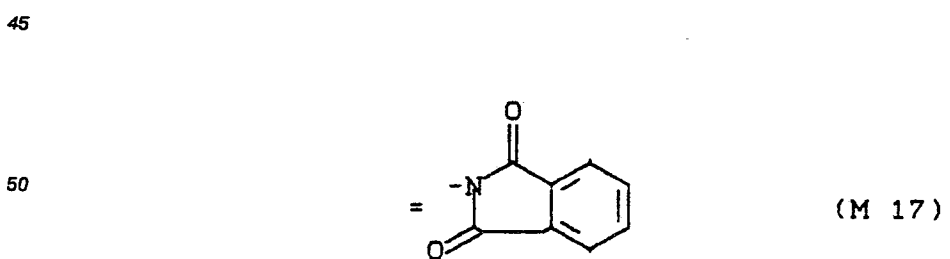
30



35



40



45

50

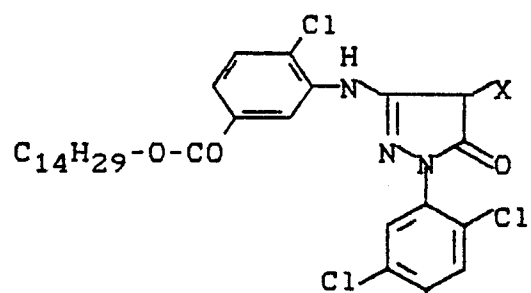
55

5

10

15

20

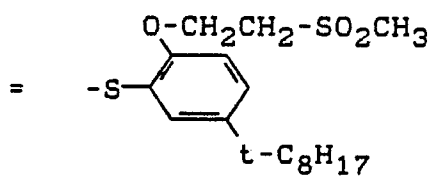


25

X = H

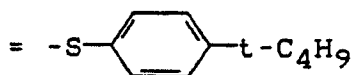
(M 18)

30



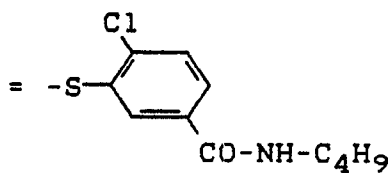
(M 19)

35



(M 20)

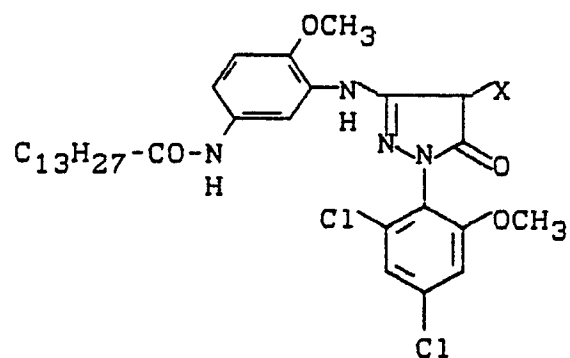
40



(M 21)

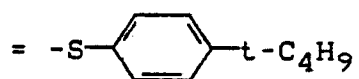
50

55

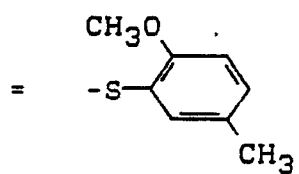


X = H

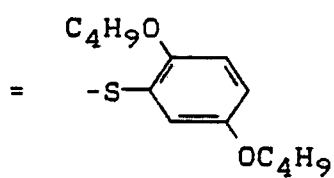
(M 28)



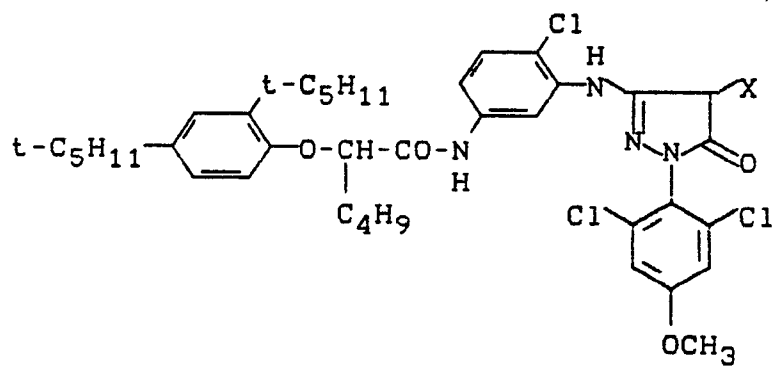
(M 29)



(M 30)



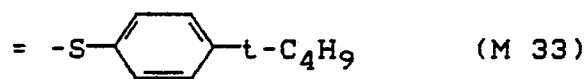
(M 31)



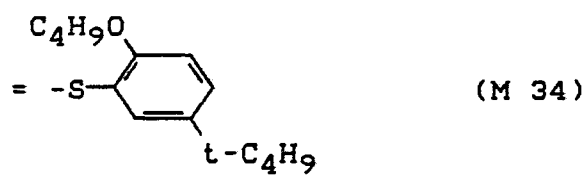
5



10

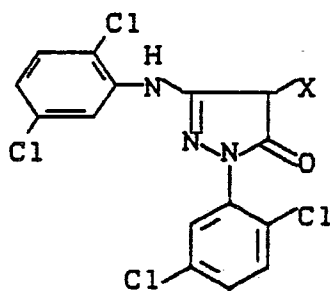


15



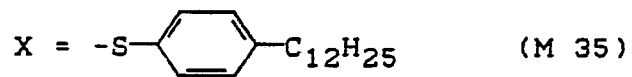
20

25



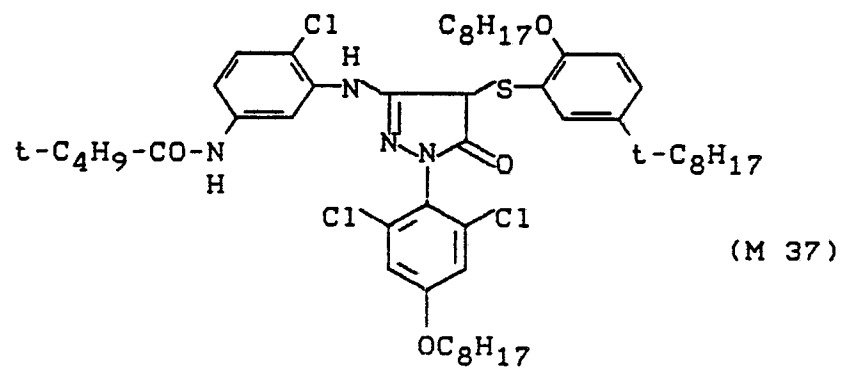
30

35



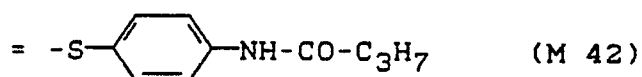
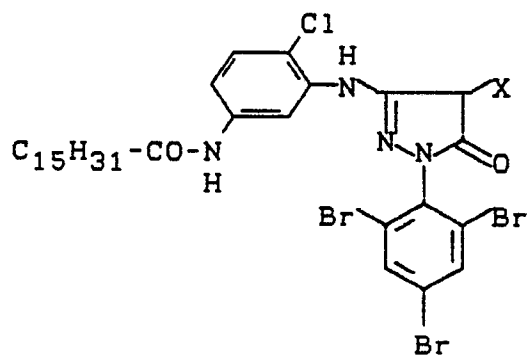
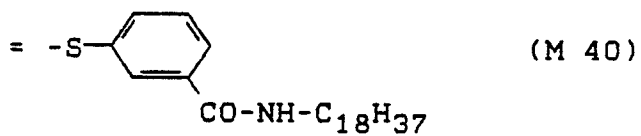
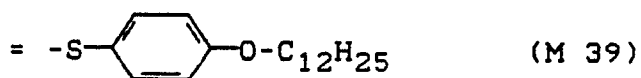
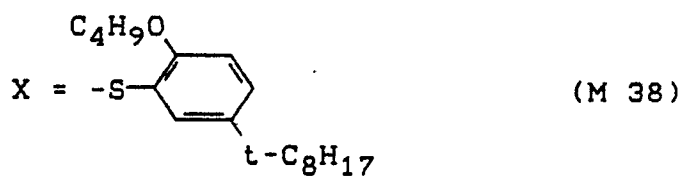
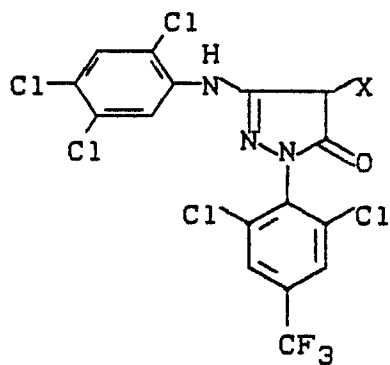
40

45



50

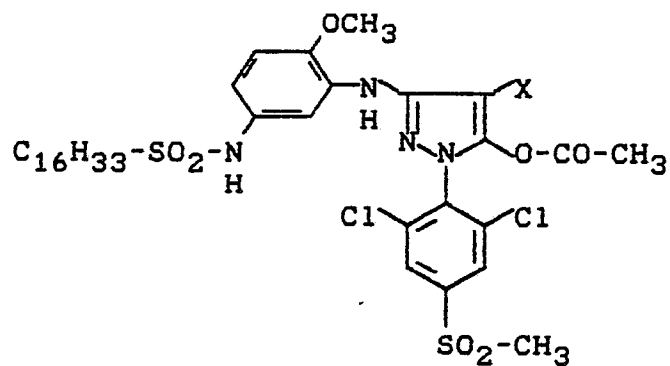
55



5

10

15

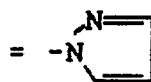


20

X = H

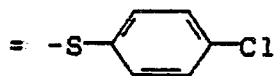
(M 44)

25



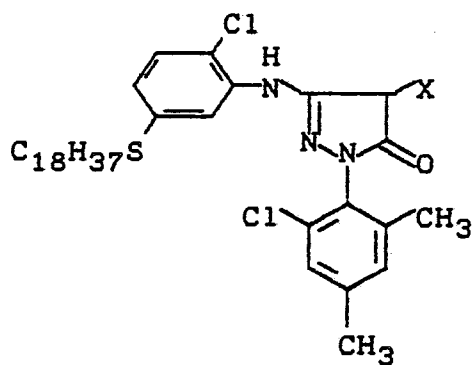
(M 45)

30



(M 46)

35



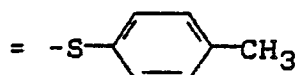
40

45

X = H

(M 47)

50



(M 48)

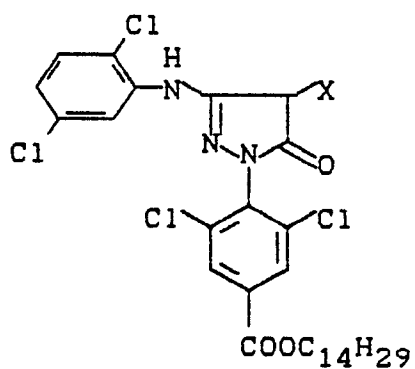
55

5

10

15

20

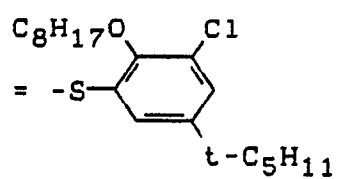


X = H

(M 49)

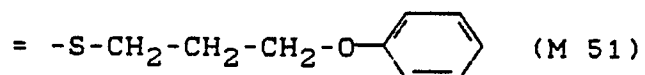
25

30



(M 50)

35



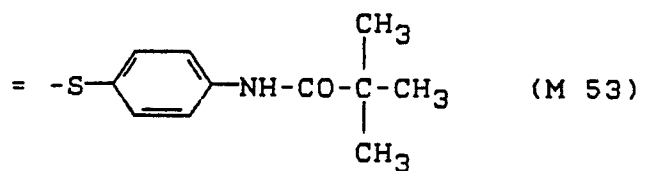
(M 51)

40



(M 52)

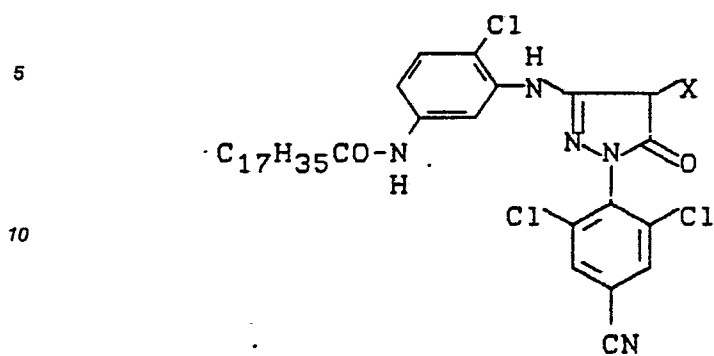
45



(M 53)

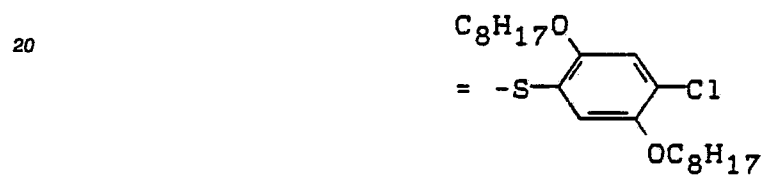
50

55

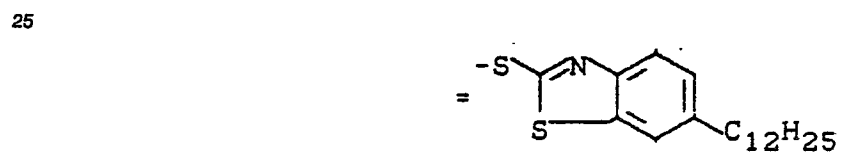


X = H

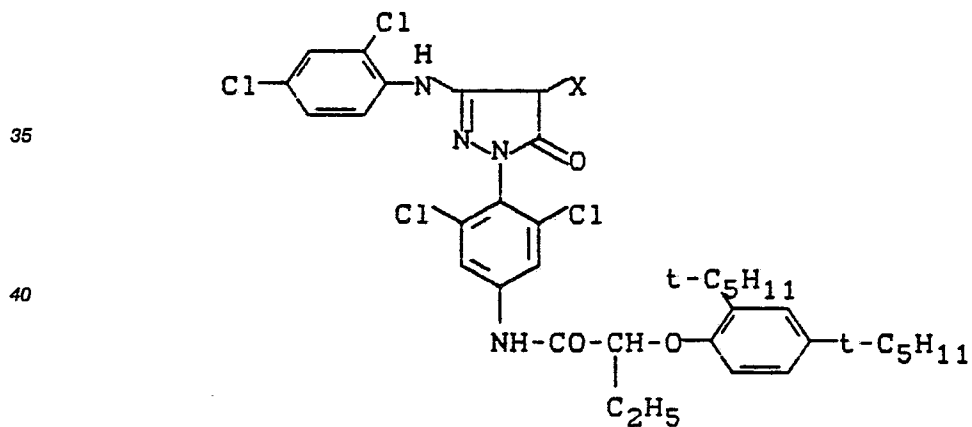
(M 54)



(M 55)



(M 56)



X = H

(M 57)



(M 58)



(M 59)

5

10

15

20

25

30

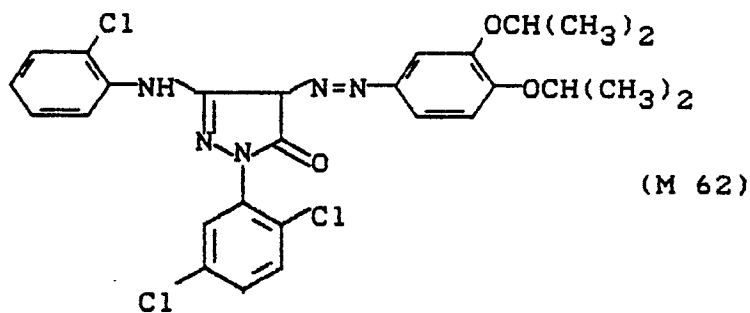
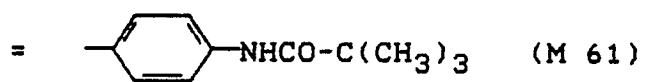
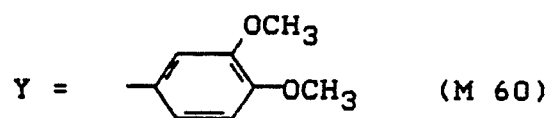
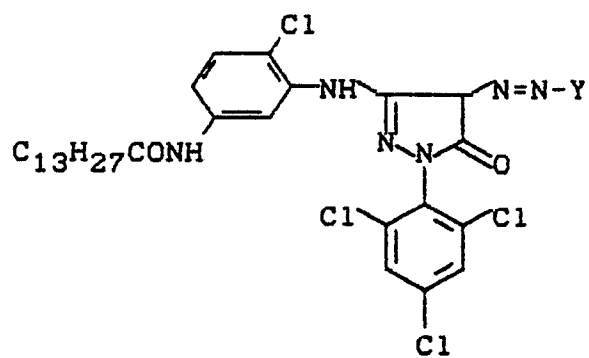
35

40

45

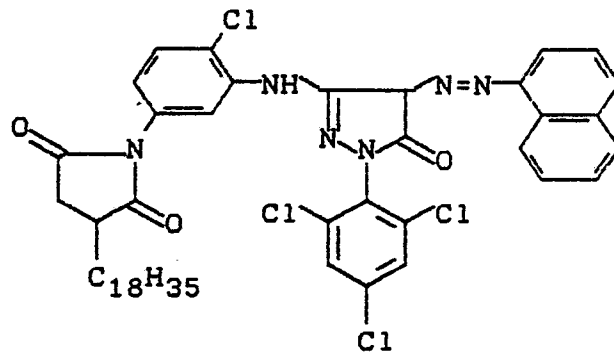
50

55



5

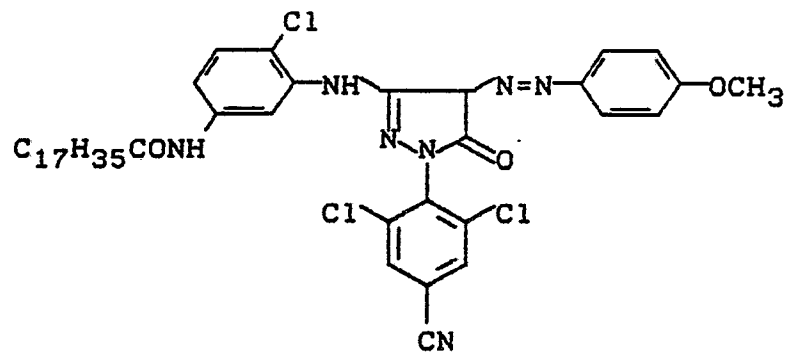
10



(M 63)

15

20



(M 64)

25

Geeignete phenolische Ölbildner entsprechen den nachfolgenden Formeln:

30

35

40

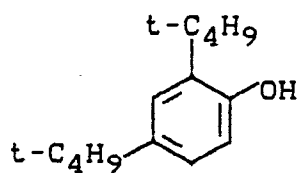
45

50

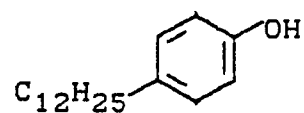
55

5

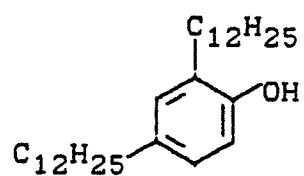
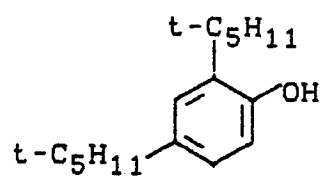
10



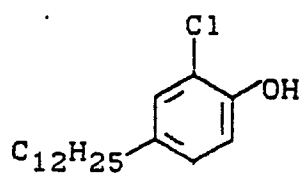
15



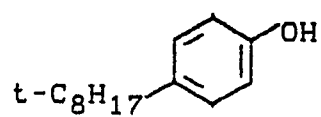
20



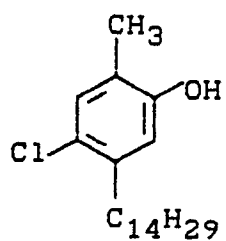
25



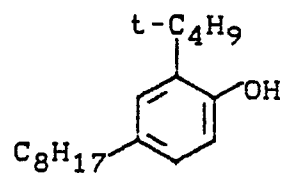
30



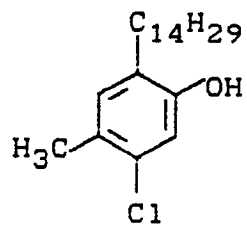
35



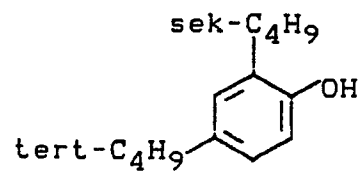
40



45



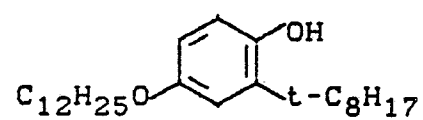
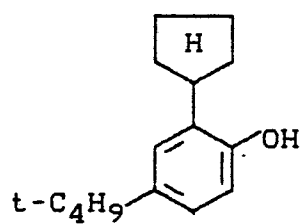
50



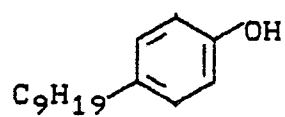
55

5

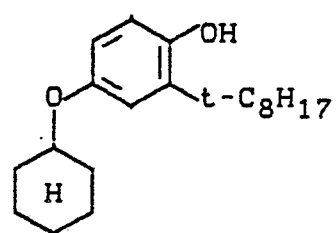
10



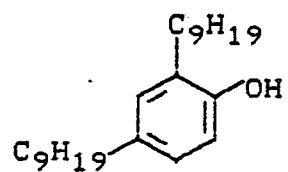
15



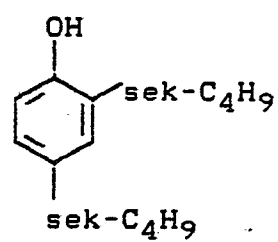
20



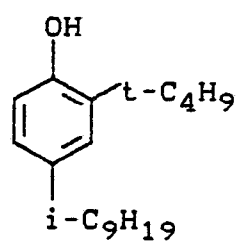
25



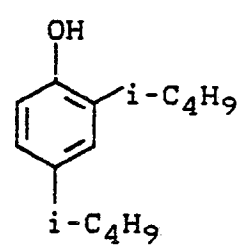
30



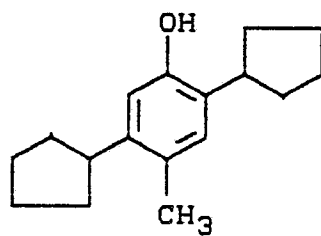
35



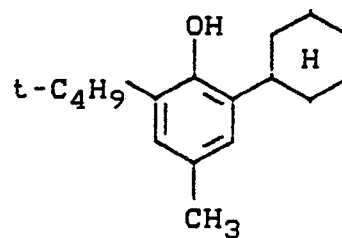
40



45



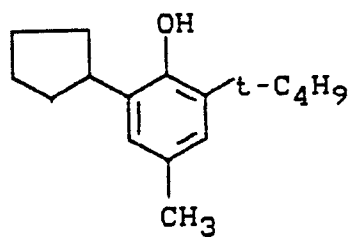
50



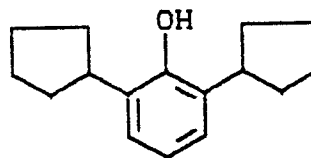
55

5

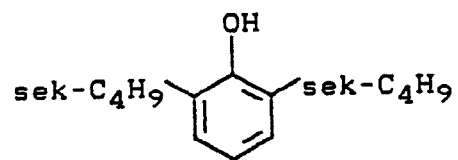
10



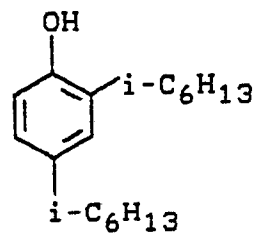
15



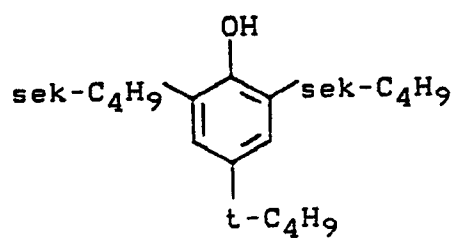
20



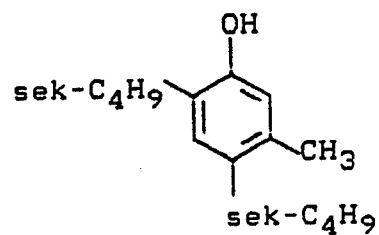
25



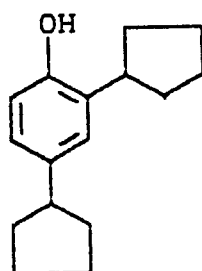
30



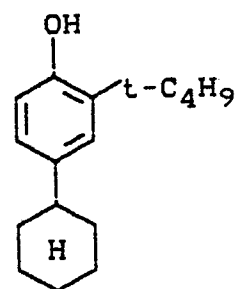
35



40



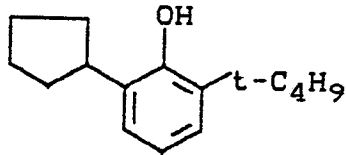
45



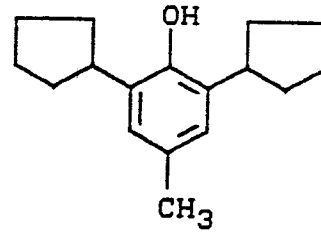
50

55

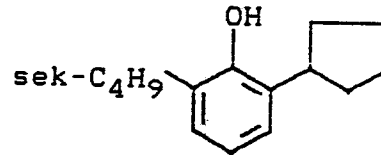
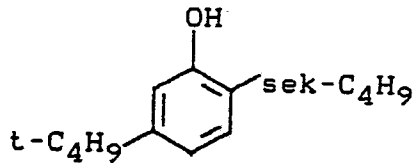
5



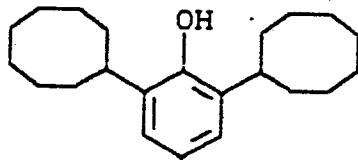
10



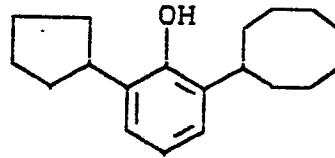
15



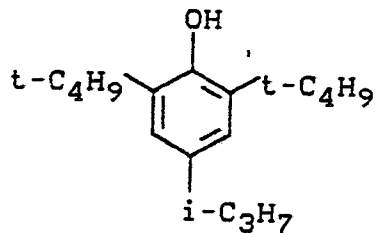
20



25



30



35

Das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und vorzugsweise eine Abfolge mehrerer solcher lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und gegebenenfalls dazwischen angeordneten nicht lichtempfindlichen Bindemittelschichten, wobei nach vorliegender Erfindung mindestens einer der vorhandenen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ein Pyrazolon-Purpurkuppler, emulgiert mit einem Ölbildner gemäß vorliegender Erfindung zugeordnet ist.

Der erfindungsgemäße Ölbildner kann alleine oder zusammen mit anderen bekannten Ölbildnern verwendet werden, wobei jedoch falls der Purpurkuppler in einem Gemisch von Ölbildnern gelöst wird, ein solches Gemisch vorzugsweise zu mehr als 50 Gew.-% aus einem Ölbildner der vorliegenden Erfindung besteht.

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 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 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 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, 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.

- 5 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 (Dezember 1978) beschrieben; verwiesen wird insbesondere auf die Kapitel III, IV und VI.

- Das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält bevorzugt mindestens je eine
10 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.

- 15 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 Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allge-
20 meinen 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
25 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 Aufzeichnungsmaterialien enthalten üblicherweise in räumlicher und spektraler Zuordnung zu den Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlich-
30 keit Farbkuppler zur Erzeugung der unterschiedlichen Teilfarbenbilder Cyan, Purpur und Gelb, wobei die mit dem Ölbildner der vorliegenden Erfindung dispergierten Pyrazolon-Purpurkuppler 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
35 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 lichtempfindli-
40 chen 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 (im allgemeinen z.B. die Farben Cyan, Purpur bzw. Gelb in dieser Reihenfolge) zugeordnet ist.

- Jeder der unterschiedlich spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschichten kann ein oder
45 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
50 empfindlich sind.

- Rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist folglich bei bevorzugten Ausführungsformen mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes zugeord-
net, in der Regel ein Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des
55 purpurnen Teilfarbenbildes zugeordnet, wobei gegebenenfalls zusätzlich zu dem erfindungsgemäß verwendeten Pyrazolon-Purpurkuppler auch andere Purpurkuppler z.B. vom Typ des Indazolons oder des Pyrazoloazols Verwendung finden. Blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten schließlich ist minde-
stens 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 "Farkkuppler" 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 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, 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 solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwicklungsinhibitor oder -accelerator. 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 Farbentwickleroxidationsprodukten Kupplungsprodukte z.B. Farbstoffe erhalten werden können, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen.

Unter einer schwachen bzw. eingeschränkten Beweglichkeit 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 völligen Unbeweglichkeit in fotografischen Schichten, der in der herkömmlichen fotografischen Aufzeichnungsmaterialien 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 Farbdiffusionsverfahren angestrebt wird. Das Ausmaß der erfindungsgemäß angestrebten schwachen Beweglichkeit kann gesteuert werden durch Variation von Substituenten um beispielsweise die Löslichkeit im organischen Medium des Ölbildners oder die Affinität zur Bindemittelmatrix in gezielter Weise zu beeinflussen.

Für die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien eignen sich die üblichen Schichtträger, z.B. Träger aus Celluloseestern, z.B. Celluloseacetat und aus Polyestern. Geeignet sind ferner Papierträger, die gegebenenfalls beschichtet sein können z.B. mit Polyolefinen, insbesondere mit Polyethylen oder Polypropylen. Verwiesen wird diesbezüglich auf Research Disclosure 17643, Kapitel XVII.

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen filmbildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere Gelatine. Begußhilfsmittel und Weichmacher können verwendet werden. Verwiesen wird auf Research Disclosure 17643, Kapitel IX, XI und XII.

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern, die mindestens zwei reaktive Oxiran-, Aziridin- oder Acryloylgruppen enthalten. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem in DE-A-22 18 009 beschriebenen Verfahren zu härten. Es ist ferner möglich, die fotografischen Schichten bzw. die farbfotografischen Mehrschichtenmaterialien mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus DE-A-24 39 551, DE-A-22 25 230, DE-A-24 39 551 wie auch aus Research Disclosure 17 643, Kapitel X bekannt. Besonders ausgeprägt ist die stabilisierende Wirkung der erfindungsgemäßen Ölbildner, wenn Carboxylgruppen aktivierende Härtungsmittel, z.B. Carbamoylpyridinium- oder Carbamoyloxypyridiniumsalze verwendet werden.

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

Geeignete Farentwicklersubstanzen für das erfindungsgemäße Material sind insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, z.B. 4-Amino-N,N-diethyl-anilinhydrochlorid, 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N- β -(methansulfonamido)-ethylanilinsulfathydrat, 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N- β -hydroxyethylanilinsulfat, 4-Amino-N-ethyl-N-(2-methoxyethyl)-m-toluidin-di-p-toluolsulfonsäure und N-Ethyl-N- β -hydroxyethyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farentwickler 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, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

Beispiel 1

Allgemeines Beispiel einer Dispergiervorschrift:

Eine Lösung von 100 g Kuppler, 45 g Ölbildner (Trikesylphosphat oder erfindungsgemäße Phenole bzw. Gemische davon), 200 g Essigsäureethylester und 2 g Natrium-dodecylbenzolsulfonat werden bei 45° C mit einem Intensivührer in 1 l 10 gew.-%ige Gelatinelösung eingeührt. Nach einer Nachrührzeit von 5 Minuten wird das Gemisch durch einen Hochdruckhomogenisator (Fa. Knollenberg) oder Ultraschallhomogenisator (Fa. Sonic) geleitet und der Essigsäureethylester durch Verdampfen im Vakuum abgetrennt.

Die so hergestellten Dispersionen besitzen eine ausgezeichnete Lagerbeständigkeit sowohl im Kühllager (bei 4 - 10°C) als auch bei Lagerung bei erhöhten Temperaturen (z.B. bei 40°C) ohne Abscheidung von Kristallen oder grobteiligen Partikeln.

Dispersionsbeispiele

hergestellt nach allgemeiner Dispergiervorschrift

5

10

Tabelle 1

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Kuppler	Ölbildner	Stabilität* nach Lagerung bei 40° C (in Tagen)	mittlere ** Teilchen- größe in (µm)
A V 1	Trikresyl- phosphat (TKP)	4	0,35
B V 2	Dibutyl- phthalat (DBP)	7	0,30
C M 1	Trikresyl- phosphat	7	0,42
D M 1	2,4-Ditert.- amylphenol (1)	9	0,32
E M 4	Ditert.-butyl- phenol (2)	7	0,35
F M 2	p-Isononylphenol (3)	8	0,39
G M 30	Di-iso-hexyl- phenol (4)	7	0,38

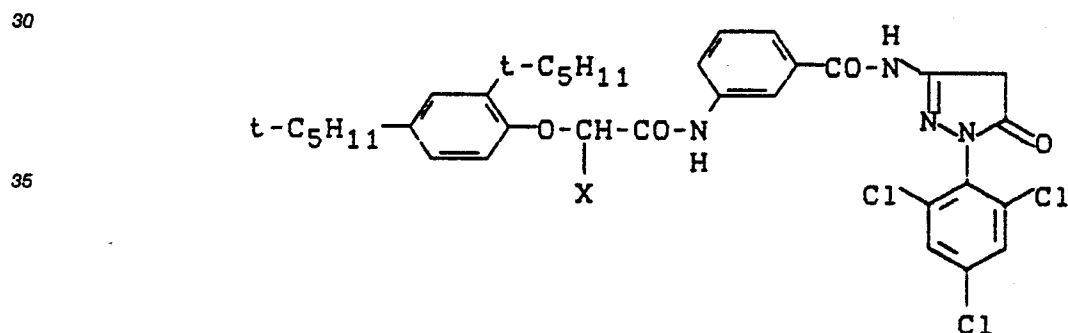
* Stabilitätsprüfung:

5 Die Dispersion wird bei 40°C gelagert und mikroskopisch auf das Auftreten von Kristallen oder Vergrößerungen geprüft. Es wird die Zeit in Tagen angegeben, in der die Dispersion frei von Kristallen und Vergrößerung bleibt.

** Teilchengrößenbestimmung:

15 Die mittlere Teilchengröße wurde mit Hilfe der Laserkorrelationsspektroskopie bestimmt. Verwendet wurde der Coulter-Nanosizer der Firma Coulter Electronics, Hialeah, Florida, USA. Dieses Gerät bestimmt den sogenannten hydrodynamischen Durchmesser von dispergierten Teilchen in großer Verdünnung.

Die Vergleichskuppler V 1 und V 2 haben folgende Struktur (Acylaminopyrazolone):



V 1 : X = H

V 2 : X = C₂H₅

45 Beispiel 2

Auf einem transparenten Schichträger aus Cellulosetriacetat wurden zur Herstellung der Schichtaufbauten jeweils folgende Schichten in der hier angegebenen Reihenfolge aufgetragen.

50 Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen der beschriebenen Materialien waren mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro 100 g AgNO₃ stabilisiert.

1. Schicht: (Antihaloschicht)

Schwarzes kolloidales Silbersol mit 1,5 g Gelatine und 0,33 g Ag.

55 2. Schicht: (Zwischenschicht)

0,6 g Gelatine.

3. Schicht: (Silberhalogenidemulsionsschicht)

Die 3. Schicht enthielt 2,5 g einer Ag(Br,I)-Emulsion mit 3 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser = 0,45 μm und 2,25 g Gelatine, Ferner enthielt diese 3. Schicht 2,0 g Purpurkuppler, emulgiert in 0,9 g Ölbildner gemäß Tabelle 2.

5 4. Schicht: (Schutzschicht)

1,2 g Gelatine.

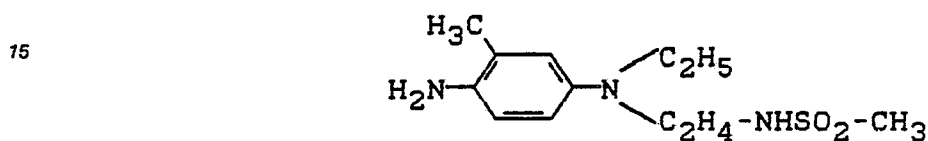
5. Schicht: (Härtungsschicht)

1,5 g Gelatine

0,7 g eines üblichen Härtungsmittels.

10 Die Materialien wurden hinter einem Stufenkeil mit weißem Licht belichtet und dann einer üblichen Color-Umkehr-Entwicklung, siehe Beispiel 2 der EP-A-62 202 unterzogen.

Die Absorptionskurven der mit dem Entwickler der Formel



gebildeten Purpurfarbstoffe wurden vermessen.

Dabei ergab sich überraschenderweise eine vom Ölbildneranteil der Ölbildner 2, 3 oder 4 abhängige Parallelverschiebung der Absorptionskurven.

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2:

5 Verschiebung des Absorptionsmaximums von Kuppler M 1
durch Phenolderivate

10 Alle Emulgate wurden mit einem Kuppler:Gelatine:Öl-
former-Verhältnis von 1:1:0,45 hergestellt

15	Probe Nr:	Emulgattyp Kuppler:	Ölformer:	Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max}$ [nm]	Nebendichte $\lambda_{\max}$ [nm]
20	1	M 1	TKP	539	429
	2	M 1	TKP/(1) 2:1	544	427
25	3	M 1	TKP/(1) 1:2	547	426
	4	M 1	(1)	548	424
30	5	M 1	(3)	547	426
	6	M 1	(3)/TKP 2:1	545	431
35	7	M 1	(3)/TKP 1:2	544	430
40	8	M 1	(5)*	546	425
	9	V 1	TKP	548	434
45	10	V 2	TKP	550	434

50 * Ölbildner (5) ist o,p-Diisononylphenol. Die anderen
Ölbildner s. S. 33.

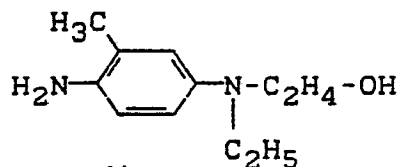
Erklärung zu den Proben 1 - 10:

55 Während das Hauptmaximum der Probe 1 von 539 nach 547 nm durch Verwendung erfindungs-
gemäßer Phenole (Probe 4) in die erwünschte Lage des Absorptionsmaximums verschoben wird, wird die
Nebendichte Blau im umgekehrten Sinne von 429 nach 424 nm verschoben; d.h. beide Bänder rücken
weiter auseinander, was vor allem bei der Messung der integralen Farbdichten von Relevanz ist. Dies
erklärt die verbesserte Farbwiedergabe bei Verwendung von Anilinopyrazolonen mit Phenolen anstelle von

Trikresylphosphat/Dibutylphthalat. Gegenüber den Vergleichsproben 9 und 10 sind die Unterschiede noch gravierender. Bei $\lambda_{\max} = 548 \text{ nm}$ liegt das Nebenmaximum bei ~ 434 bei deutlich erhöhter Extinktion. Korrelation dieser Werte zur Augenempfindlichkeit, die bei 424 nm gegenüber 434 nm deutlich verringert ist, vergrößert die Differenz noch wesentlich ("sichtbare Nebendichte").

Die verbesserte Absorption wird auch bei Betrachtung der Halbbandbreiten der Proben 4, 8, 9 und 10 deutlich; sie beträgt bei 4 bzw. 8 82-83 nm, bei 9 und 10 86 bzw. 90 nm.

Die gleichen Proben wurden einer üblich Colornegativverarbeitung unterzogen (Flexicolorprozeß Kodak). Die mit dem Entwickler der Formel



erhaltenen Farbstoffe zeigen die in der nachfolgenden Tabelle 3 aufgeführten Absorptionen; somit vergleichbare Vorteile.

Tabelle 3

Probe	Absorptionsmaximum $\lambda_{\max}$ [nm]	Nebendichte $\lambda_{\max}$ [nm]
1	542	430
2	545	428
3	548	426
4	552	424
5	551	425
6	547	426
7	544	427
8	552	423
9	552	435
10	553	436

Beispiel 3

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Umkehrfarbentwicklung wurde hergestellt, in dem 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 AgNO₃ angegeben

Schicht 1 (Antihaloschicht)

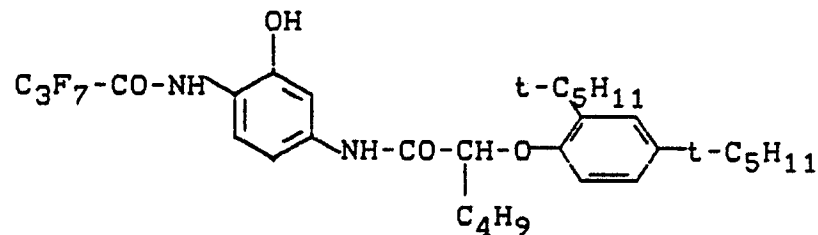
schwarzes kolloidales Silbersol mit 1,5 g Gelatine und 0,33 g Ag

Schicht 2 (Zwischenschicht)

0,6 g Gelatine

Schicht 3 (1. rotsensibilisierte Schicht)

rotsensibilisierte Silberbromidioidemulsion (3,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,22 µm) mit 0,98 g AgNO₃, 0,81 g Gelatine und 0,46 mmol Blaugrüncuppler der Formel



Schicht 4 (2. rotsensibilisierte Schicht)

rotsensibilisierte Silberbromidioidemulsion (4,8 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm) mit 0,85 g AgNO₃, 0,7 g Gelatine und 1,04 mmol des in Schicht 3 enthaltenen Blaugrüncupplers.

Schicht 5 (Zwischenschicht)

2 g Gelatine und 0,15 g 2,5-Ditertiäroctylhydrochinon

Schicht 6 (1. grünsensibilisierte Schicht)

grünsensibilisierte Silberbromidioid-Emulsion (4,3 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,28 µm) mit 0,85 g AgNO₃, 0,75 g Gelatine und 0,43 mmol Purpurkuppler.

Der Purpurkuppler wird in Form einer Dispersion eingesetzt, wobei Tabelle 3 über Art des Kupplers und Art und Menge des Ölbildners Auskunft gibt.

Schicht 7 (2. grünsensibilisierte Schicht)

grünsensibilisierte Silberbromidioidemulsion (3,8 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,62 µm) mit 1,03 g AgNO₃, 0,89 g Gelatine und 0,91 mmol Purpurkuppler.

Der Purpurkuppler wird wie in Schicht 6 in Form einer Dispersion eingesetzt, wobei Tabelle 3 über die Art des Kupplers und Art und Menge des Ölbildners Auskunft gibt.

Schicht 8 (Zwischenschicht)

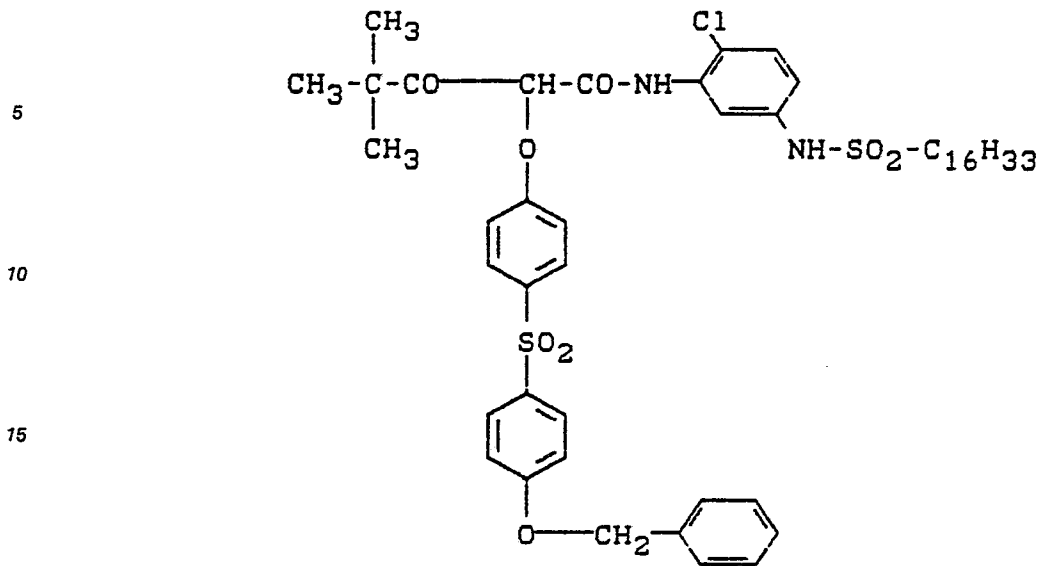
1,2 g Gelatine und 0,12 g 2,5-Ditertiäroctylhydrochinon

Schicht 9 (Gelbfilterschicht)

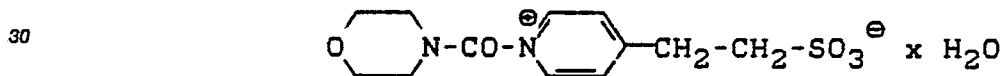
gelbes kolloidales Silbersol mit 0,2 g Ag und 0,9 g Gelatine

Schicht 10 (1. blausensibilisierte Schicht)

blausensibilisierte Silberbromidioidemulsion (4,9 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,35 µm) mit 0,76 g AgNO₃, 0,56 g Gelatine und 0,53 mmol Gelbkuppler der folgenden Formel



- 20 Schicht 11 (2. blausensibilisierte Schicht)
 blausensibilisierte Silberbromidioidemulsion (3,3 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,78 μm) mit
 1,30 g AgNO_3 , 0,76 g Gelatine und 1,62 mmol des in Schicht 10 enthaltenen Gelbkupplers
 Schicht 12 (Schutzschicht)
 25 1,2 g Gelatine
 Schicht 13 (Härtungsschicht)
 1,5 g Gelatine und 0,7 g Härtungsmittel der folgenden Formel

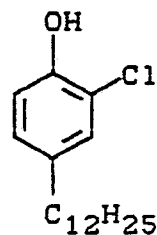


35 Von dem fotografischen Aufzeichnungsmaterial des beschriebenen Mehrschicht-Materials wurden 7 verschiedene Versionen hergestellt, die sich ausschließlich durch die Art der Purpurkuppler und Art und Menge des Ölformers in den Schichten 6 und 7 unterscheiden.

Tabelle 4 gibt Auskunft über die bei den beschriebenen Versionen in den Schichten 6 und 7 eingesetzten erfindungsgemäßen Kombinationen an Purpurkuppler und Ölformer bzw. Ölformergewichts-Verhältnissen.

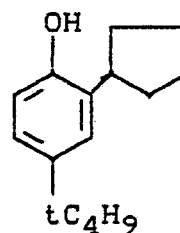
40 A ist ein Vergleichsversuch.

45 Ölbildner 6:



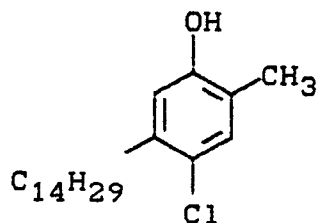
50

Ölbildner 7:



55

Ölbildner 8:

Tabelle 4

Schicht 6			Schicht 7	
	Kuppler	Ölbildner	Kuppler	Ölbildner
A	V 1	0,28 g TKP	V 1	0,6 g TKP
B	M 1	0,12 g (1)	M 1	0,25 g (1)
C	M 55	0,06 g TKP, 0,12 g (6)	M 55	0,13 g TKP, 0,26 g (6)
D	M 4	0,15 g (1) 0,06 g (6)	M 4	0,25 g (1), 0,08 g (6)
E	M 2	0,15 g (1)	M 2	0,15 g (6)
F	M 1	0,12 g (1)	M 2	0,15 g (8)
G	M 33	0,22 g (7)	M 4	0,25 g (1)

Je eine Probe wurde hinter einem Stufenkeil einer Belichtung mit rotem Licht unterworfen und anschließend in einem Colorumkehrverarbeitungsgang, wie in "The British Journal of Photography", 1981, Seiten 889, 890, 910, 911 und 919 geschrieben, entwickelt.

Nach densitometrischer Ausmessung hinter den 3 Status-A-Farbfiltren Rot, Grün und Blau wurden für eine ausgewählte Dichte-Stufe folgende Farbdichten gemessen:

	Rot	Grün	Blau
Version A	0,62	3,55	3,74
B	0,48	3,49	3,59
C	0,49	3,51	3,58
D	0,51	3,56	3,58
E	0,53	3,61	3,60
F	0,48	3,47	3,57
G	0,49	3,53	3,56

Der hinter Rotfilter gemessene Wert der Blaugrün-Dichte resultiert aus der Rest-Nebendichte des gebildeten pp-Farbstoffes, da eine Mitkupplung der Blaugrünkomponente in den Schichten 3 und 4 durch die Anwesenheit des 2,5-Ditertiär-octylhydrochinones ausgeschlossen ist.

Wird nun der gemessene Blaugrün-Anteil auf die gemessene pp-Hauptdichte normiert nach der Formel

Dichte blaugrün

x 100 = % Nebendichte blaugrün

Dichte purpur

so errechnen sich die Werte für die Versionen A - G wie folgt:

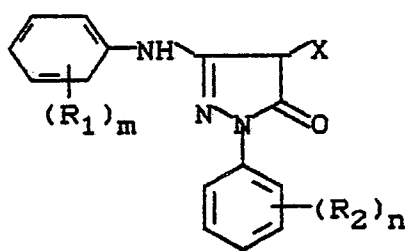
Version A 17.46 % Nebendichte blaugrün im Rot Version B 13.75 % Nebendichte blaugrün im Rot Version C 13.96 % Nebendichte blaugrün im Rot Version D 14.33 % Nebendichte blaugrün im Rot Version E 14.68 % Nebendichte blaugrün im Rot Version F 13.83 % Nebendichte blaugrün im Rot Version G 13.88 % Nebendichte blaugrün im Rot

Gegenüber dem Referenz-Versuch A (Stand der Technik) ergeben sich in allen Versionen, die die erfindungsgemäße Kuppler-Ölform-Dispersionen enthalten geringere prozentuale blaugrün-Nebendichten und damit eine deutlich verbesserte Rotwiedergabe.

Gleiches gilt auch für die prozentuale gb-Nebendichte bei Belichtung mit blauem Licht.

Ansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein 3-Anilinopyrazolonkuppler der allgemeinen Formel I



worin

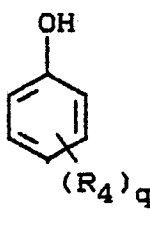
n 1 bis 5,

m 1 bis 3,

X eine abspaltbare Gruppe,

R₁ Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Acylamino und

R₂ Halogen, Cyano, Thiocyanato, Alkoxy, Alkyl, Acylamino, Alkoxy-carbonyl bedeuten, sowie als Ölbildner eine phenolische Verbindung der allgemeinen Formel II



worin

p 1 bis 5,

q eine Zahl ≤(5-p),

R₃ Alkyl oder Cycloalkyl und

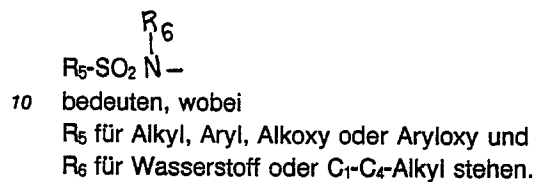
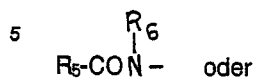
R₄ ein von Alkyl unterschiedener beliebiger Substituent bedeuten,

wobei die Anzahl der C-Atome der Alkylreste R₃ ≥ 8 ist,

zugeordnet sind.

2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich Kuppler und Ölbildner in der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht befinden.

3. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 X Wasserstoff, -S-Aryl, -O-Aryl, -NH-Acyl, Heterocyclyl oder -N=N-Aryl,
 R₁ Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder



15

20

25

30

35

40

45

50

55