

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 394 762
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90106982.3

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 7/384, G03C 7/392,**
G03C 7/327

(22) Anmeldetag: 11.04.90

(30) Priorität: 24.04.89 DE 3913404

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.10.90 Patentblatt 90/44

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

(71) Anmelder: Agfa-Gevaert AG

D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Hübner, Dirk, Dr.
Am Krausen Baum 13

D-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: Helling, Günter, Dr.

In der Hildscheid 16

D-5068 Odenthal(DE)

Erfinder: Renner, Günter, Dr.

Wagnerstrasse 50

D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

Erfinder: Langen, Hans, Dr.

Weidengarten 16

D-5300 Bonn(DE)

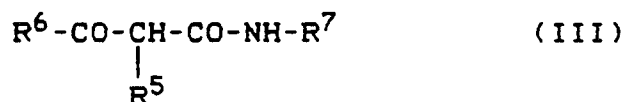
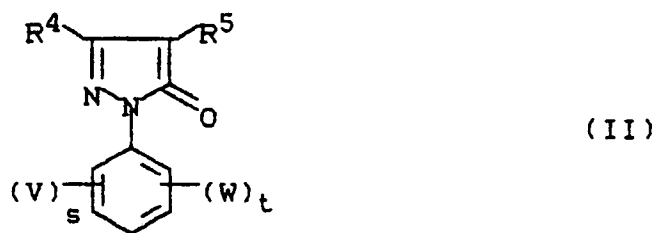
Erfinder: Rehbold, Ulrich

Finkenholler Heide 6

D-5632 Wermelskirchen(DE)

(54) Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Farbkuppler vom Pyrazoloazol-Typ.

(57) Der in einem farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial bei Verwendung von Pyrazoloazolkupplern auftretende erhöhte Pupurschleier wird verringert, wenn gleichzeitig eine Verbindung einer der Formeln II und III verwendet wird:



worin bedeuten:

R⁴ Alkyl, Alkoxy, Aryl, Amino, Acylamino;

R⁵ Alkyl;

R⁶ Alkyl, Alkoxy, Aryl, eine heterocyclische Gruppe;

R⁷ Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe;

oder R⁵ zusammen mit R⁶ einen Rest zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes;

V -CN, -CF₃, -SO₃H, Alkylsulfonyl, Sulfamoyl, Acylamino;

W Halogen, Alkyl, Alkoxy;

s eine ganze Zahl von 1 bis 3;

EP 0 394 762 A2

t 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4, mit der Maßgabe, daß $s + t \leq 5$.

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Farbkuppler vom Pyrazoloazol-Typ

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht und einem Farbkuppler vom Pyrazoloazol-Typ.

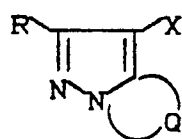
Es ist bekannt, farbige fotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d.h. dadurch, daß man bildmäßig belichtete Silberhalogenidemulsionsschichten in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen - sogenannter Farbentwickler - entwickelt, wobei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

Zur Herstellung von MagentaFarbstoffbildern werden üblicherweise Pyrazolon-Kuppler verwendet. Die aus diesen Pyrazolon-Kuppler erhaltenen Bildfarbstoffe weisen vielfach eine nicht ideale Absorption auf. Besonders störend ist die gelbe Nebenfärbdichte, die zur Erzielung von brillanten Farben in dem fotografischen Bild die Verwendung von Maskenkupplern oder die Anwendung anderer Maskiertechniken erforderlich macht. Weitere Nachteile üblicher Pyrazolonkuppler sind häufig die unzureichende Stabilität gegenüber dem Angriff von Formaldehyd oder der Einwirkung von Licht, Wärme und Feuchtigkeit bei der Lagerung.

Als vorteilhaft haben sich in dieser Beziehung die Purpurkuppler von Pyrazoloazol-Typ erwiesen; sie liefern in der Regel farbreinere MagentaFarbstoffbilder. Purpurkuppler vom Pyrazoloazol-Typ sind beispielsweise beschrieben in DE-A 1 810 462, DE-A-35 16 996, EP-A-0 143 570, EP-A-0 176 804.

Pyrazoloazolkuppler neigen jedoch dazu, bei der chromogenen Entwicklung einen erhöhten Farbschleier zu ergeben. Die Verringerung dieses Farbschleiers hat vorliegende Erfindung zum Ziel.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Pyrazoloazolkuppler der Formel I zugeordnet ist,



(I)

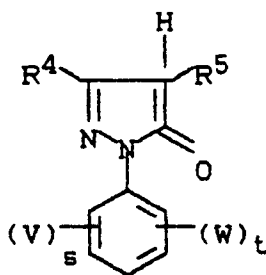
worin bedeuten

R Wasserstoff oder einen Substituenten;

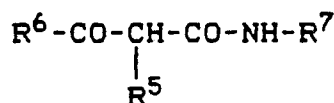
Q einen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten 5- oder 6-gliedrigen stickstoffhaltigen Ringes, an den ein weiterer Ring ankondensiert sein kann;

X Wasserstoff oder einen bei Farbkupplung abspaltbaren Rest,

dadurch gekennzeichnet, daß der Silberhalogenidemulsionsschicht weiterhin mindestens eine Verbindung einer der Formeln II und III zugeordnet ist,



(II)



(III)

worin bedeuten

R⁴ Alkyl, Alkoxy, Aryl, Amino, Acylamino;

R⁵ Alkyl;

R⁶ Alkyl, Alkoxy, Aryl, eine heterocyclische Gruppe;

R⁷ Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe,

oder R⁵ zusammen mit R⁶ einen Rest zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes;

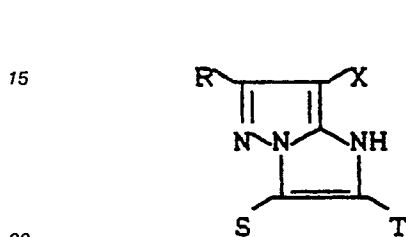
V -CN, -CF₃, -SO₃H, Alkylsulfonyl, Sulfamoyl, Acylamino;

5 W Halogen, Alkyl, Alkoxy;

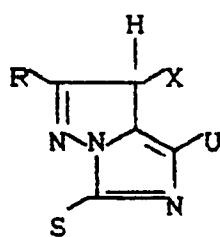
s eine ganze Zahl von 1 bis 3

t 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4, mit der Maßgabe, daß $s + t \leq 5$.

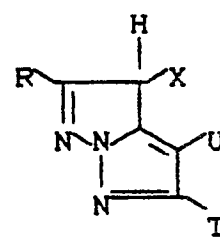
Der in den Pyrazoloazolkupplern der Formel I enthaltene kuppelnde Rest ist beispielsweise ein Rest von Imidazolo[1,2-b]pyrazol, Imidazolo[3,4-b]pyrazol, Pyrazolo[2,3-b]pyrazol, Pyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol,
 10 Pyrazolo[2,3-b]-1,2,4-triazol, Pyrazolo[2,3-c]-1,2,3-triazol oder Pyrazolo[2,3-d]tetrazol. Die entsprechenden Strukturen sind nachstehend durch die Formeln I-1 bis I-7 angegeben.



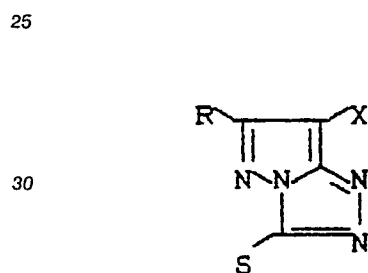
I - 1



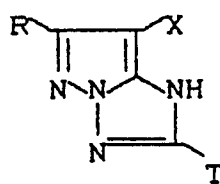
I - 2



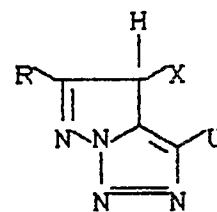
I - 3



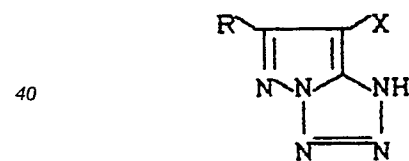
I - 4



I - 5



I - 6



I - 7

45

In den allgemeinen Formeln I-1 bis I-7 stehen die Substituenten R, S, T und U für Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkoxy, Aroxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, Sulfamoyl, wobei diese Reste weiter substituiert sein können und beispielsweise einen Ballastrest enthalten können. In Formel I-1 können S und T zusammen auch einen Rest zur Vervollständigung eines
 50 ankondensierten, gegebenenfalls substituierten Benzolringes bedeuten.

Weiterhin steht X für Wasserstoff oder einen bei Farbkupplung abspaltbaren Rest wie ein Halogenatom oder eine über ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder ein Stickstoffatom an die kuppelnde Stelle angeknüpfte vorzugsweise cyclische Gruppe.

Falls es sich bei der abspaltbaren Gruppe um eine cyclische Gruppe handelt, kann die Anknüpfung an
 55 die Kupplungsstelle des Kupplermoleküls entweder direkt über ein Atom, das Bestandteil eines Ringes ist, z. B. ein Stickstoffatom, oder indirekt über ein zwischengeschaltetes Bindeglied erfolgt sein. Derartige abspaltbare Gruppen sind in großer Zahl bekannt, z. B. als Fluchtgruppen von 2-Äquivalentpurpurkupplern.

Beispiele von über Sauerstoff angeknüpften abspaltbaren Gruppen entsprechen der Formel

- O - R⁸,

worin R⁸ für einen acyclischen oder cyclischen organischen Rest steht, z.B. für Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe oder Acyl, das sich beispielsweise ableitet von einer organischen Carbon- oder Sulfonsäure.

Bei besonders bevorzugten abspaltbaren Gruppen dieser Art bedeutet R⁸ eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe.

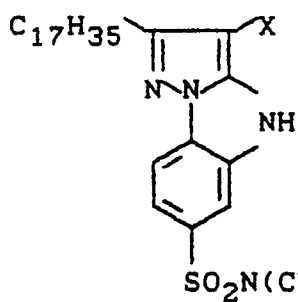
Beispiele von über Stickstoff angeknüpften abspaltbaren Gruppen sind in den folgenden deutschen Offenlegungsschriften (DE-A-) beschrieben:

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

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

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

Beispiele für erfindungsgemäß verwendete Pyrazoloazolkuppler sind im folgenden angegeben.



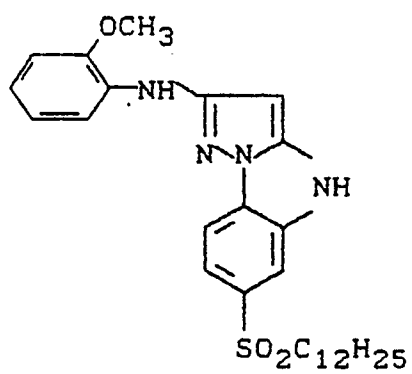
PA-1: X = H

PA-2: X = -S-C₆H₁₃

PA-3: X = Cl

PA-4: X = Br

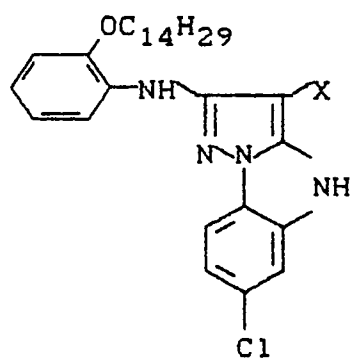
PA-5



5

10

15



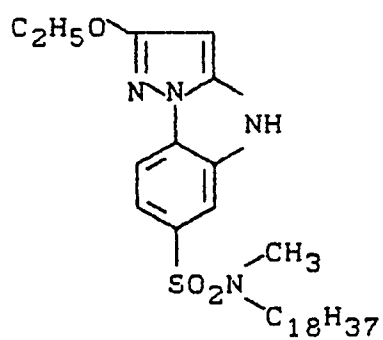
PA-6: X = H

PA-7: X = -S-C₄H₉

20

25

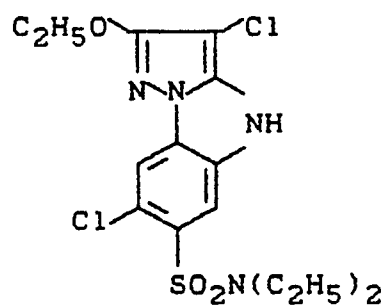
PA-8



30

35

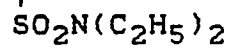
PA-9



40

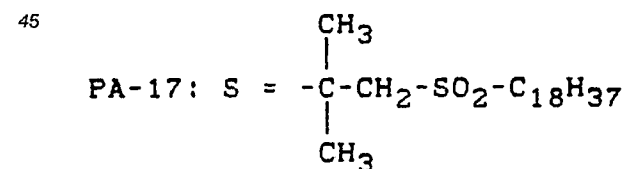
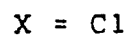
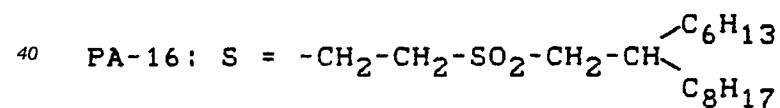
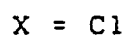
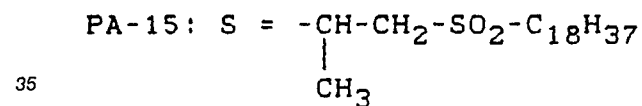
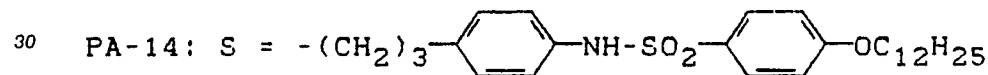
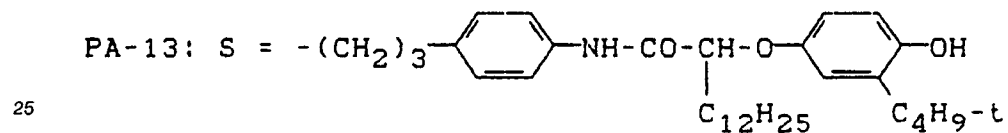
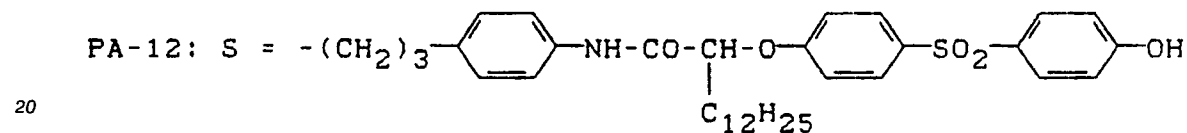
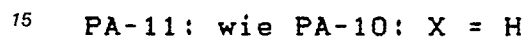
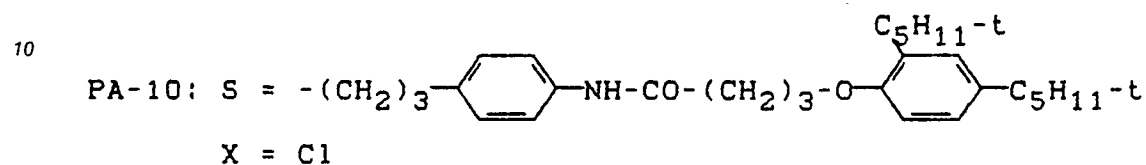
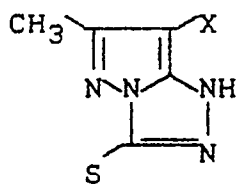
45

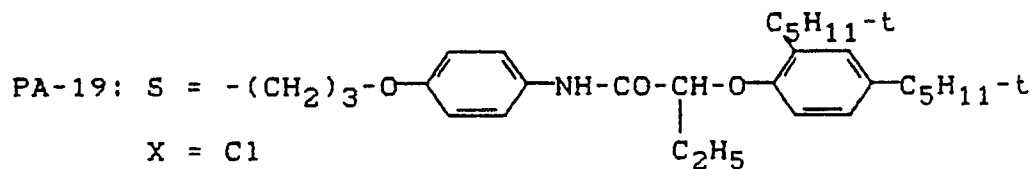
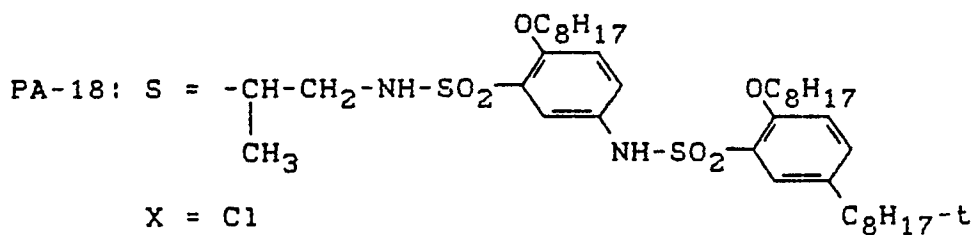
PA 14



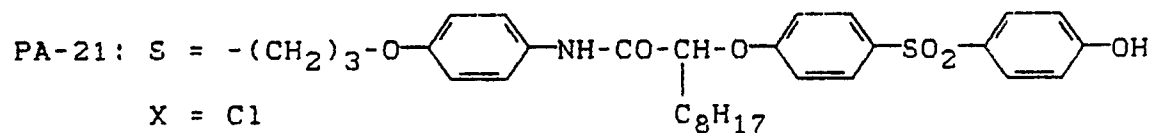
50

55

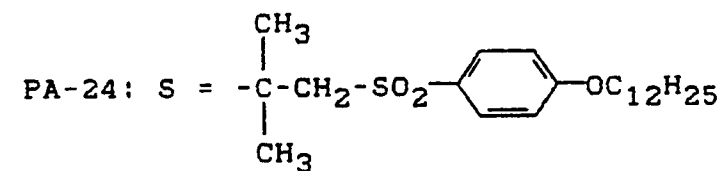
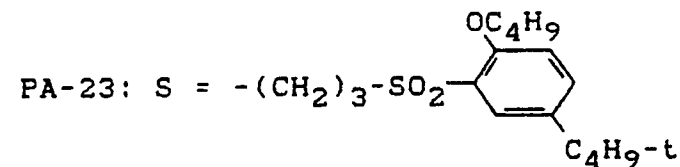
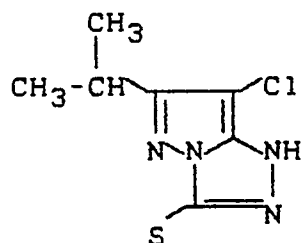




PA-20: wie PA-19: X = H

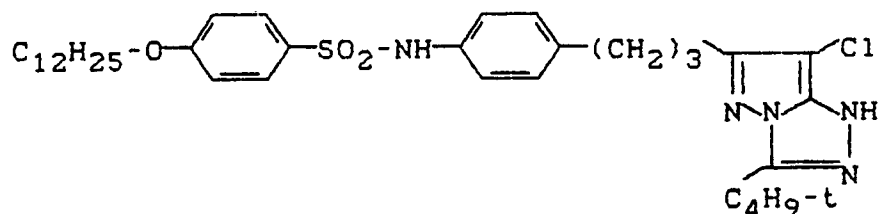


25 PA-22: wie PA-21: X = H

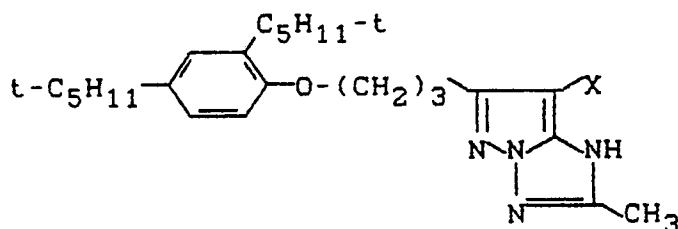


55

PA-25



10

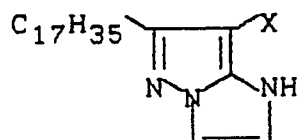


15

PA-26: X = H

PA-27: X = Cl

20

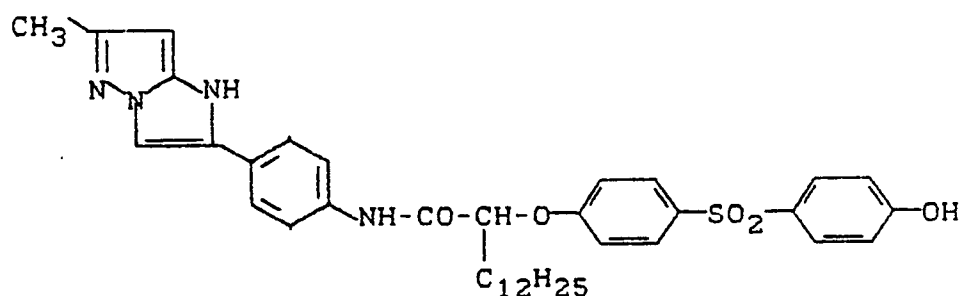


PA-28: X = H

PA-29: X = Cl

25

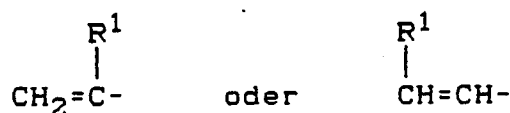
PA-30



35

Die erfindungsgemäß verwendeten Pyrazoloazolkuppler umfassen auch polymere Kuppler, die durch Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation aus niedermolekularen Verbindungen (Monomeren) erhalten worden sind, die eine Pyrazoloazolgruppierung aufweisen. Solche Monomere, die ebenfalls einer der Formeln I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6 und I-7 entsprechen, enthalten desweiteren beispielsweise eine ethylenisch ungesättigte Gruppe der Formel

45



50 oder zwei Gruppen der Formel -A¹-Y
worin bedeuten

R¹ H, Halogen, insbesondere Chlor, -COOH oder Alkyl, vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen und gegebenenfalls mit -COOH substituiert;

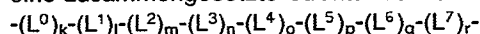
A¹ Alkylen mit 1 bis 4 C-Atomen;

55 Y -OH oder -NH-R²

R² H, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl oder Aryl.

Die ethylenisch ungesättigte Gruppe kann direkt oder indirekt über ein Bindeglied L an einen der beiden heterocyclischen Ringe einer der Formeln I-1 bis I-7 gebunden sein. Ein solches Bindeglied -L- kann

eine zusammengesetzte Struktur aufweisen und beispielsweise wie folgt dargestellt werden:



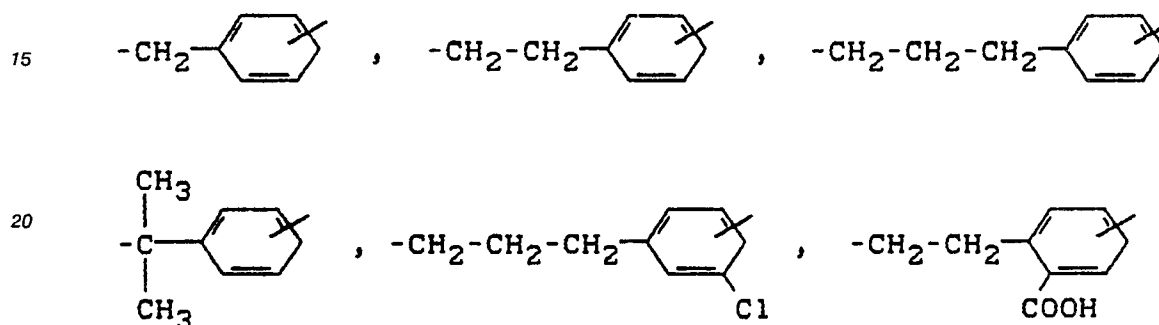
worin L^0 den dem heterocyclischen Ring und L^7 den der ethylenisch ungesättigten Gruppe zunächst gelegenen Teil des Bindegliedes bezeichnen und worin bedeuten (gleich oder verschieden):

- 5 L^0, L^2, L^4, L^6 -O-, -NR-, -NRCO-, -CONR-, -NRSO₂-, -SO₂NR-, -COO-, -O-CO-, -NR-CO-NR-, -O-CO-NR-, -NR-COO- (mit R = H oder Alkyl, das gegebenenfalls mit Carboxyl substituiert sein kann);
 L^1, L^3, L^5, L^7 Alkylen, Aralkylen, Arylen, gegebenenfalls mit Carboxy substituiert;
 k, l, m, n, o, p, q, r jeweils 0 oder 1, wobei gilt, daß $l + m + n + o + p + q = 0$.

Eine durch L^1, L^3, L^5, L^7 dargestellte Alkylengruppe kann geradkettig oder verzweigt sein und bis zu 20

- 10 C-Atomen aufweisen und gegebenenfalls mit Carboxyl substituiert sein.

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

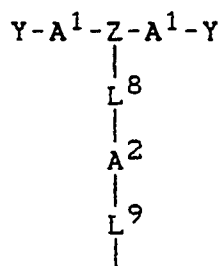


25

Eine durch L^1, L^3, L^5, L^7 dargestellte Arylengruppe ist vorzugsweise eine Phenylengruppe, die substituiert sein kann, z.B. mit Alkyl, Alkoxy, Halogen, Acylamino, Carboxyl oder einem Substituenten, der eine Carboxylgruppe enthält.

- 30 Die beiden Gruppen der Formel $-A^1-Y$ können direkt oder indirekt über ein Bindeglied L an den gleichen Molekylteil oder an verschiedene Molekülteile der niedermolekularen Pyrazoloazolverbindung gebunden sein. Beispielsweise kann einer der Substituenten R, S, T und U folgende Struktur aufweisen.

35



40

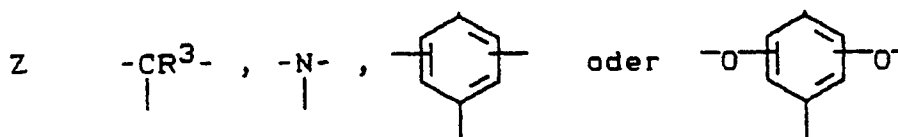
worin A^1 und Y die angegebene Bedeutung haben und worin bedeuten:

A^2 Alkylen mit 1 bis 8 C-Atomen, Arylen oder eine chemische Bindung

- 45 L^8 -CONH-, -NHCO-, -CO-, -SO₂-, -O- oder eine chemische Bindung

L^9 -CONH-, -NH-, -O- oder eine chemische Bindung

50



R^3 H oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen.

55

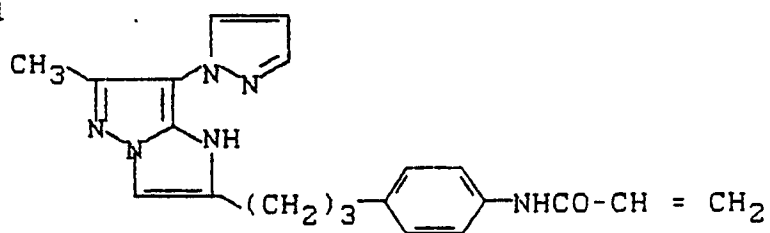
Beispiele für niedermolekulare kupplerhaltige Verbindungen, aus denen durch Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation polymere Pyrazoloazolkuppler hergestellt werden können, sind nachfolgend angegeben. Polymere Pyrazoloazolkuppler und Methoden zu ihrer Herstellung sind beispielsweise in EP-A-0 237 877 und EP-A-0 294 681 beschrieben. Die Polyaddition bzw. Polykondensation von niedermolekula-

ren kupplerhaltigen Verbindungen mit zwei Gruppen der Formel -A¹-Y ist in EP-A-0 185 248 beschrieben.

PAM-1

5

10



PAM-2

15

20

25

30

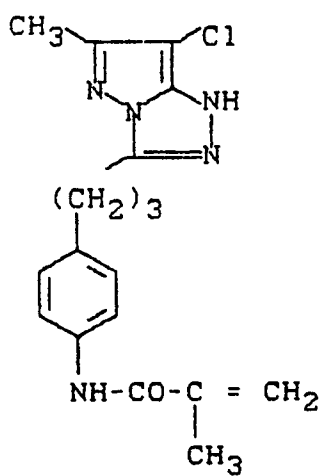
35

40

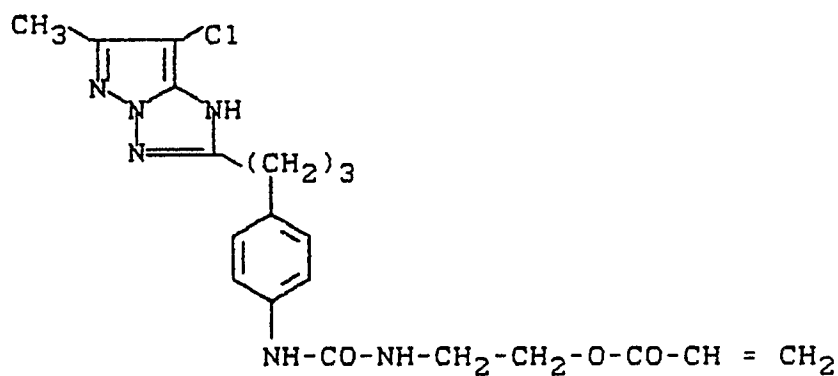
45

50

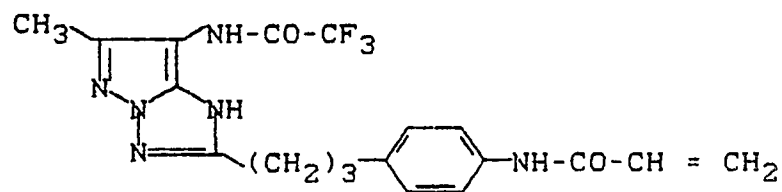
55



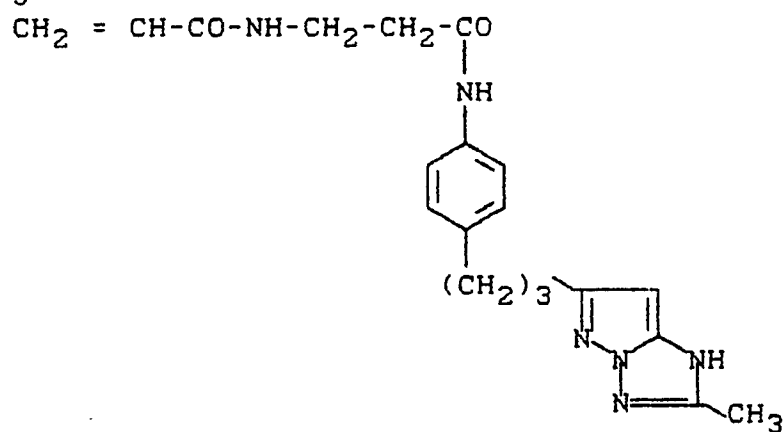
PAM-3



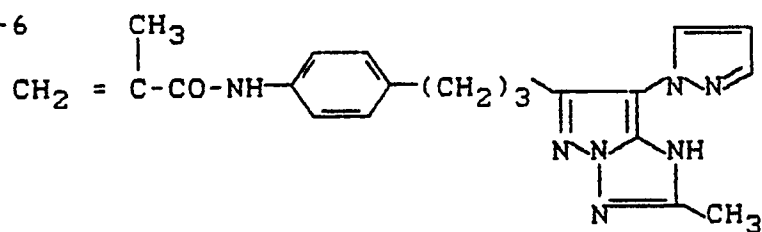
PAM-4



PAM-5



PAM-6

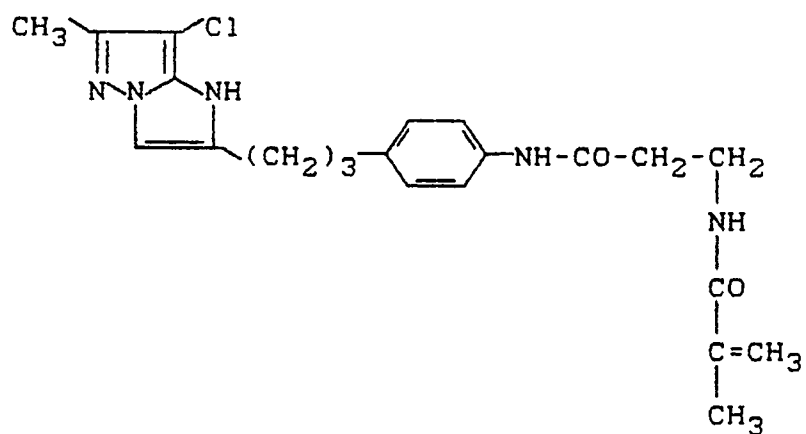


PAM-7

5

10

15

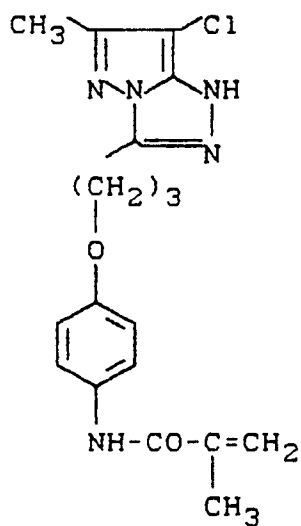


PAM-8

20

25

30



35

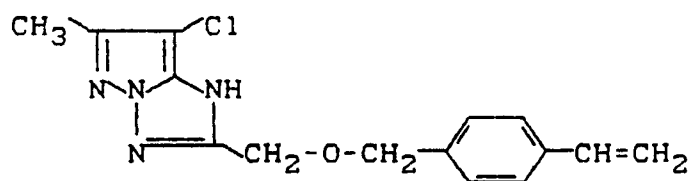
PAM-9

40

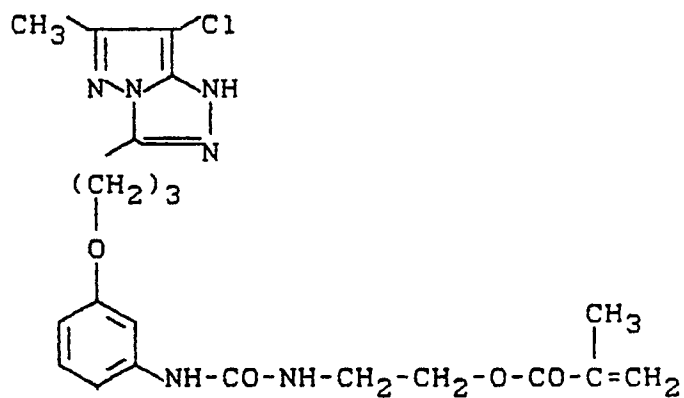
45

50

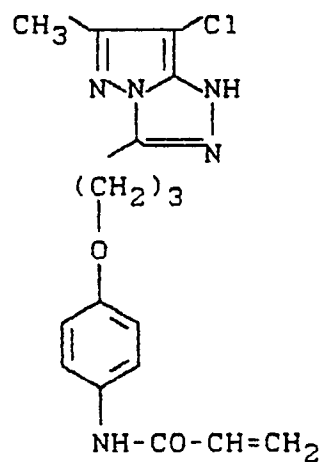
55



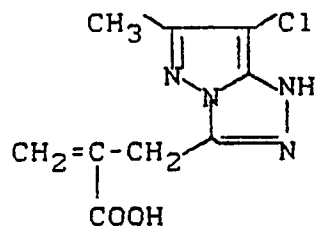
PAM-10



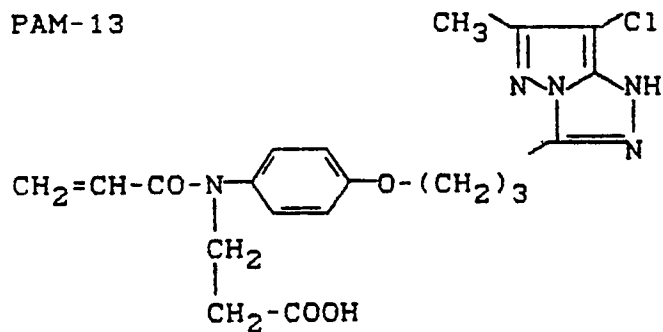
PAM-11



PAM-12



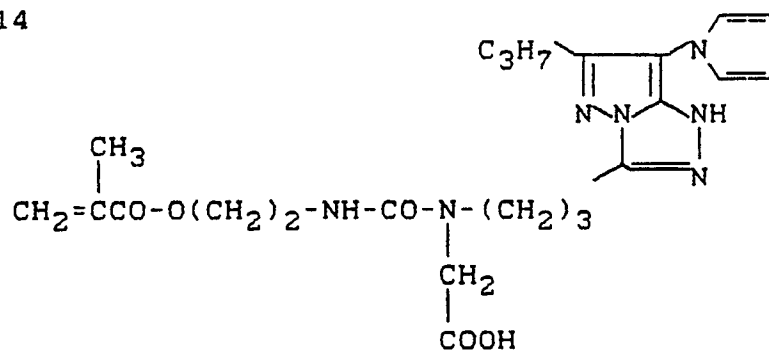
PAM-13



PAM-14

5

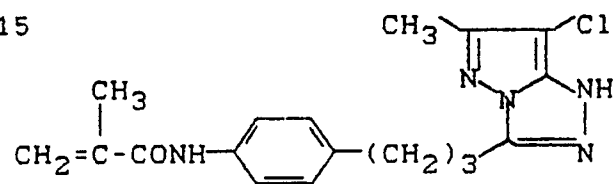
10



15

PAM-15

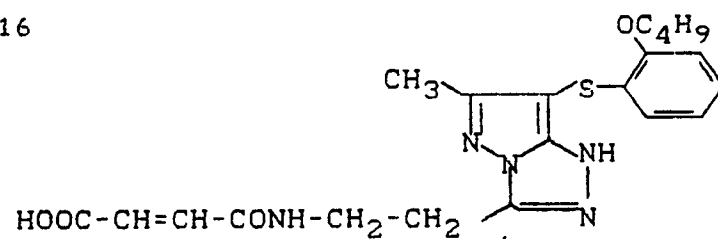
20



25

PAM-16

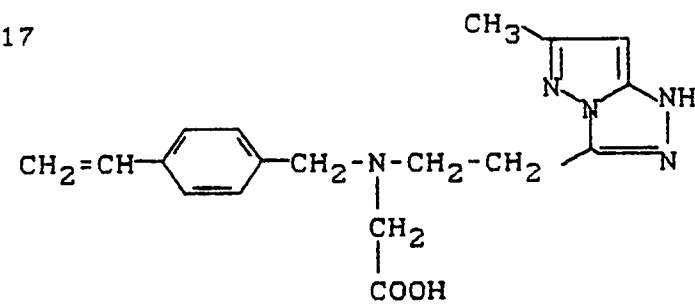
30



35

PAM-17

40

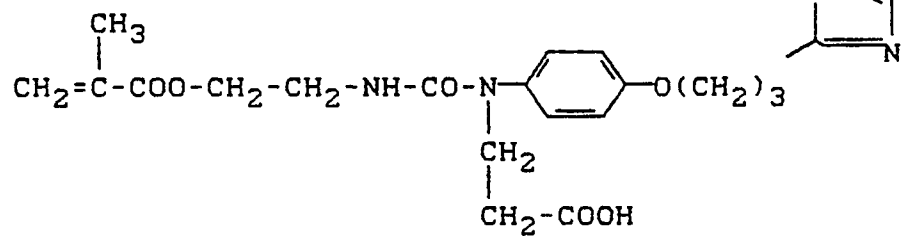


45

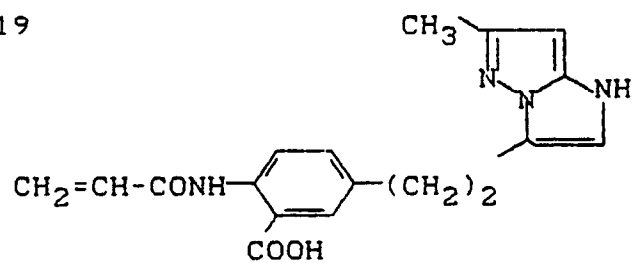
50

55

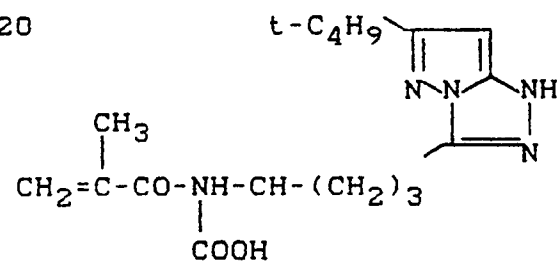
PAM-18



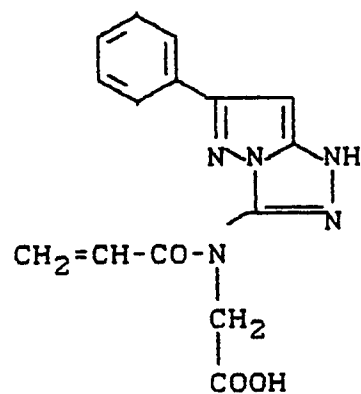
PAM-19



PAM-20



PAM-21

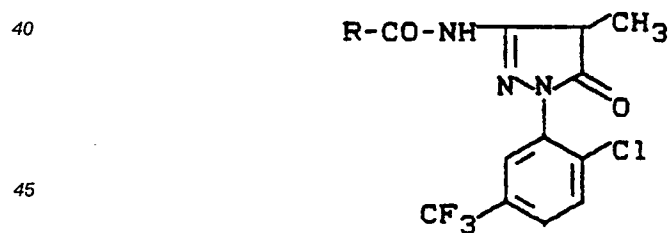
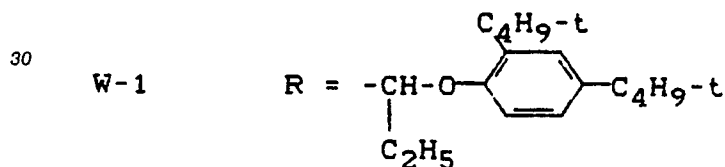
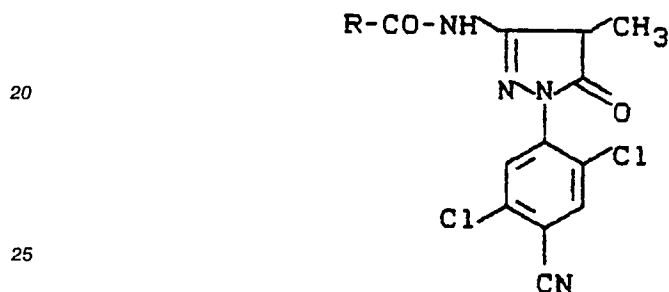


sen sich hierbei als wirkungslos. Die nach vorliegender Erfindung verwendeten Verbindungen der Formel III sind ihrer Funktion nach ebenfalls Weißkuppler.

Eine in Formel II durch R^4 oder in Formel III durch R^6 dargestellte Alkylgruppe enthält vorzugsweise 1 bis 18 C-Atome und ist beispielsweise Methyl, Propyl, Isopropyl, t-Butyl, C_{17} -Alkyl. Eine Alkoxygruppe ist beispielsweise Ethoxy. Eine durch R^4 oder R^6 dargestellte Arylgruppe ist bevorzugt Phenyl, gegebenenfalls substituiert z.B. mit Halogen, Alkoxy, Alkylamino, Acylamino, eine Aminogruppe kann ein- oder zweifach durch Alkyl substituiert sein oder eine cyclische Aminogruppe, z.B. Pyrrolidino, sein. In einer durch R^4 dargestellten Acylaminogruppe leitet sich der Acylrest ab von einer aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure oder Sulfonsäure, von einer Carbaminsäure oder von einem Kohlensäurehalbester.

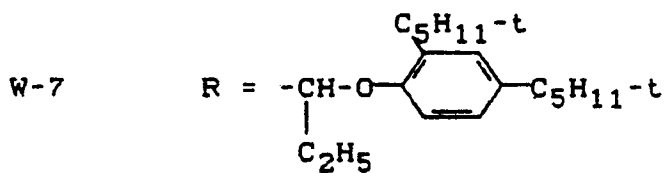
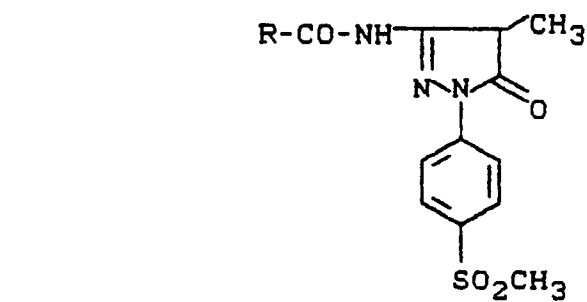
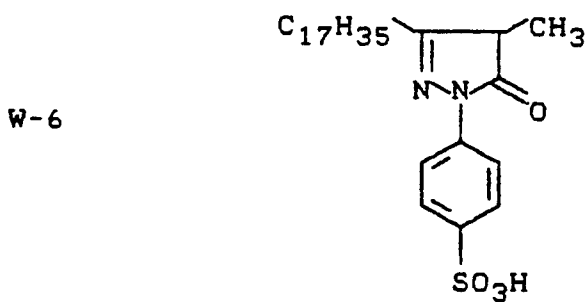
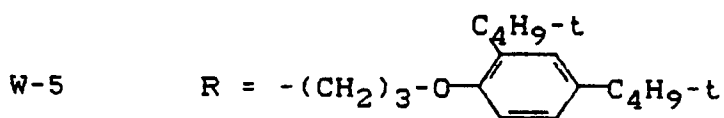
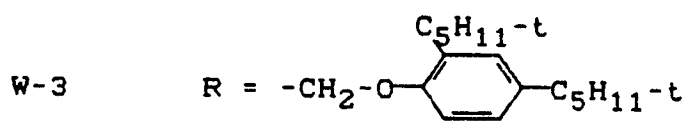
Eine in den Formeln II oder III durch R^5 dargestellte Alkylgruppe hat beispielsweise 1 bis 6 C-Atome; sie kann auch substituiert sein, z.B. mit CN, Alkoxy-carbonyl oder Aryl.

Beispiele erfindungsgemäß verwendeter Weißkuppler sind nachfolgend angegeben. Eingeschlossen sind auch polymere Weißkuppler; für diesen Fall sind nachfolgend die entsprechenden niedermolekularen Weißkuppler angegeben, aus denen die polymeren Weißkuppler hergestellt sind, beispielsweise beschrieben in DE-A-35 23 395.

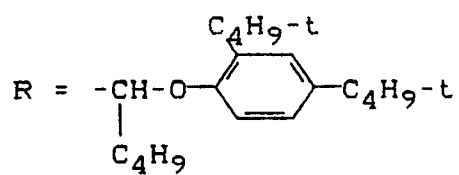


50

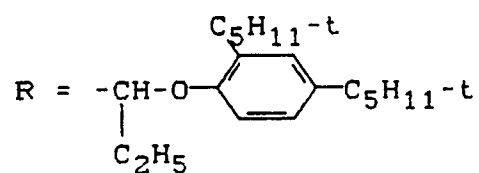
55



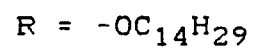
W-8



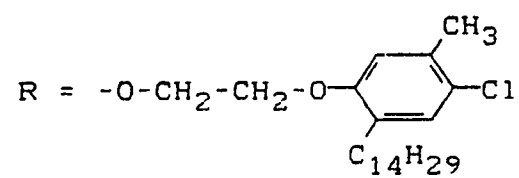
W-9



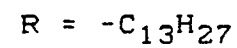
W-10



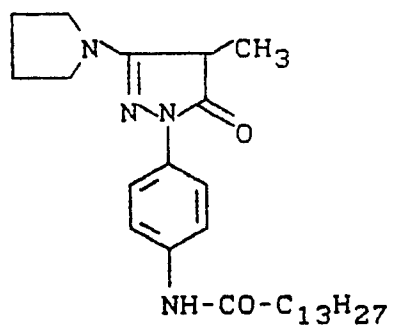
W-11



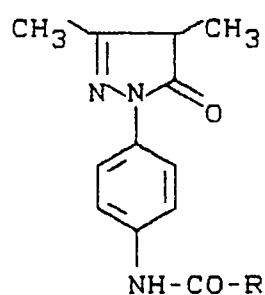
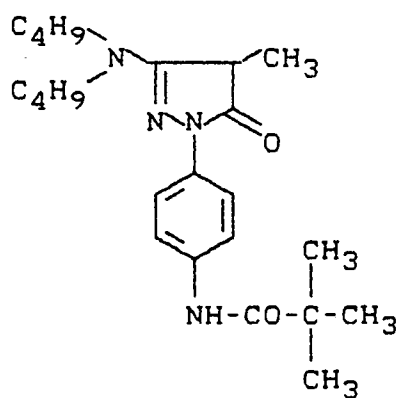
W-12



W-13



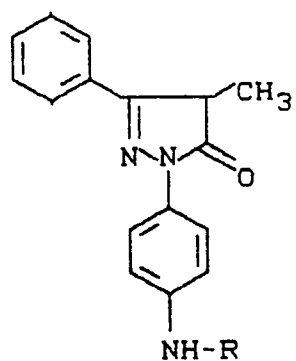
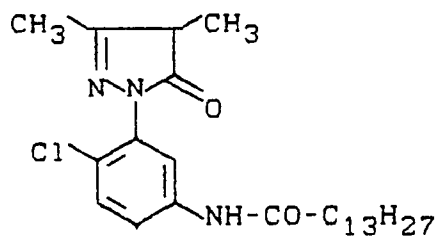
W-14



W-15:
R = -C₁₃H₂₇

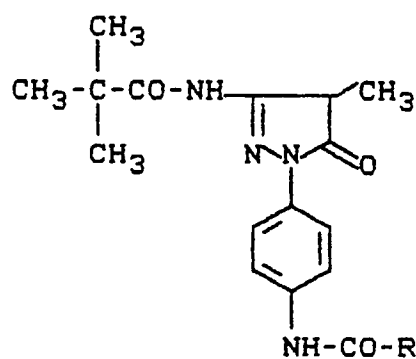
W-16:
R = -CH(O-C₄H₉)-C₅H₁₁-t

W-17



W-18:
R = -CO-C₁₃H₂₇

W-19:
R = -SO₂-C₁₆H₃₃

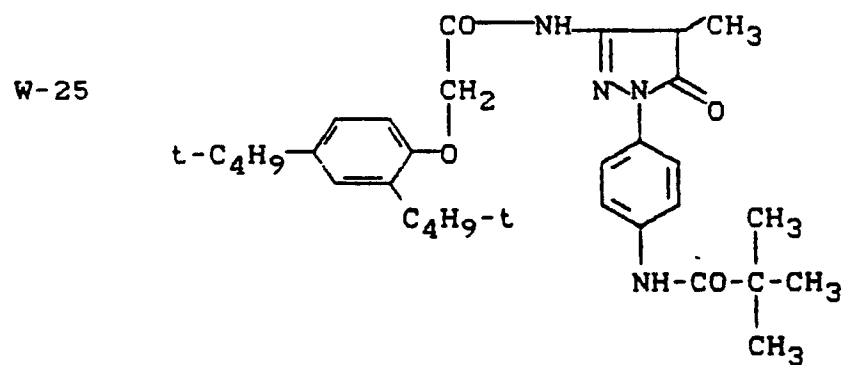
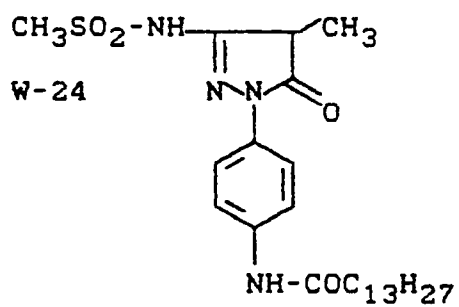


W-20:
R = -C₁₃H₂₇

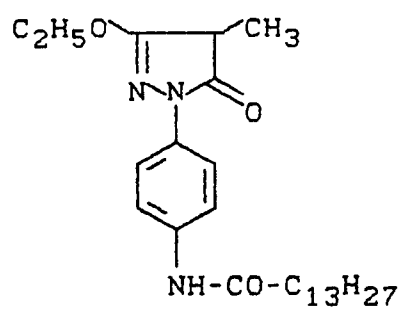
W-21:
R = -CH₂-O-C₆H₄(C₅H₁₁-t)₂

W-22:
R = -CH(C₄H₉)-O-C₆H₄(C₄H₉-t)₂

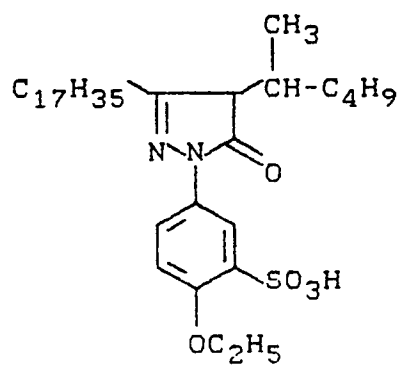
W-23:
R = -CH(C₄H₉)-O-C₆H₄(C₅H₁₁-t)₂



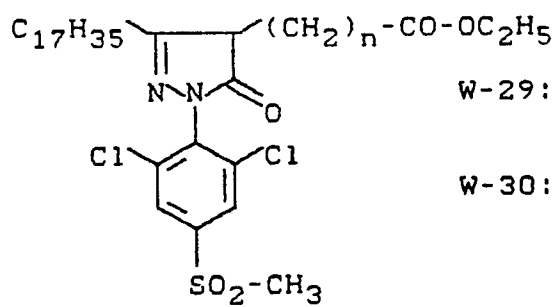
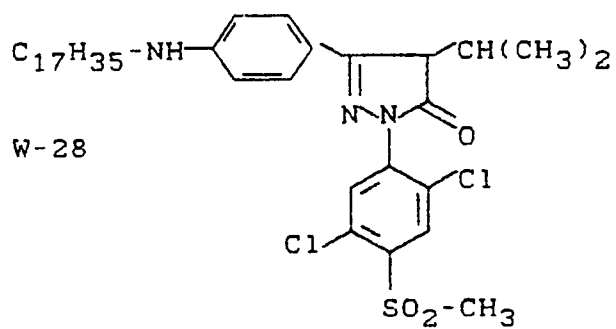
W-26



W-27



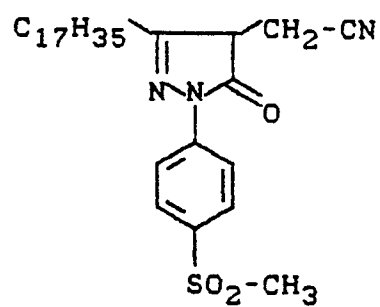
W-28



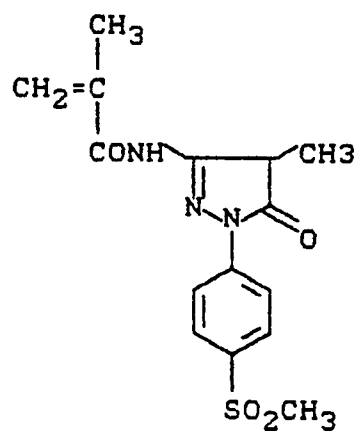
W-29: n = 1

W-30: n = 2

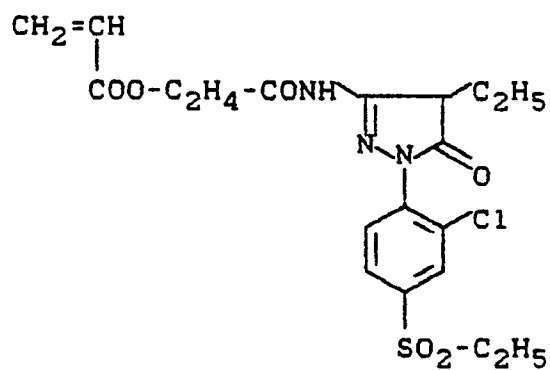
W-31



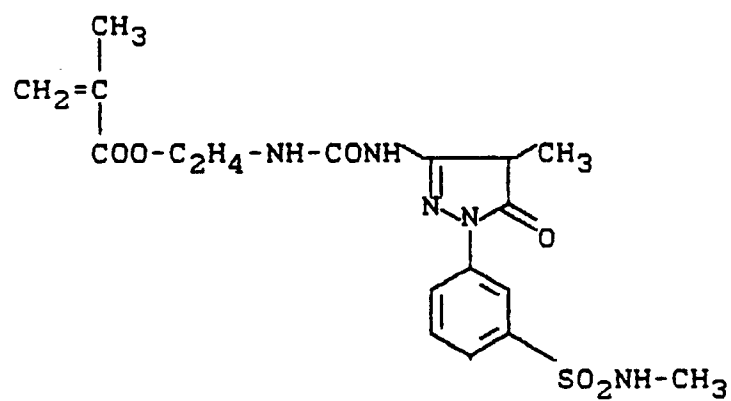
W-32



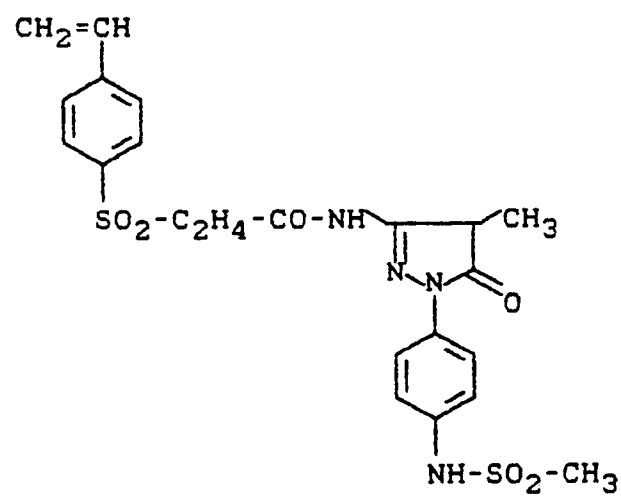
W-33



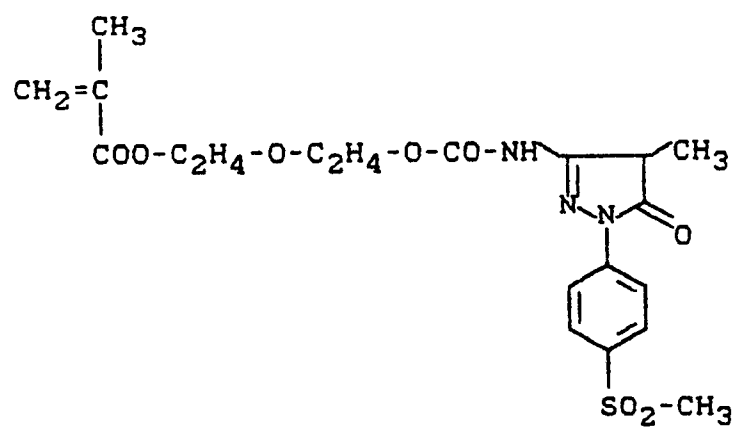
W-34

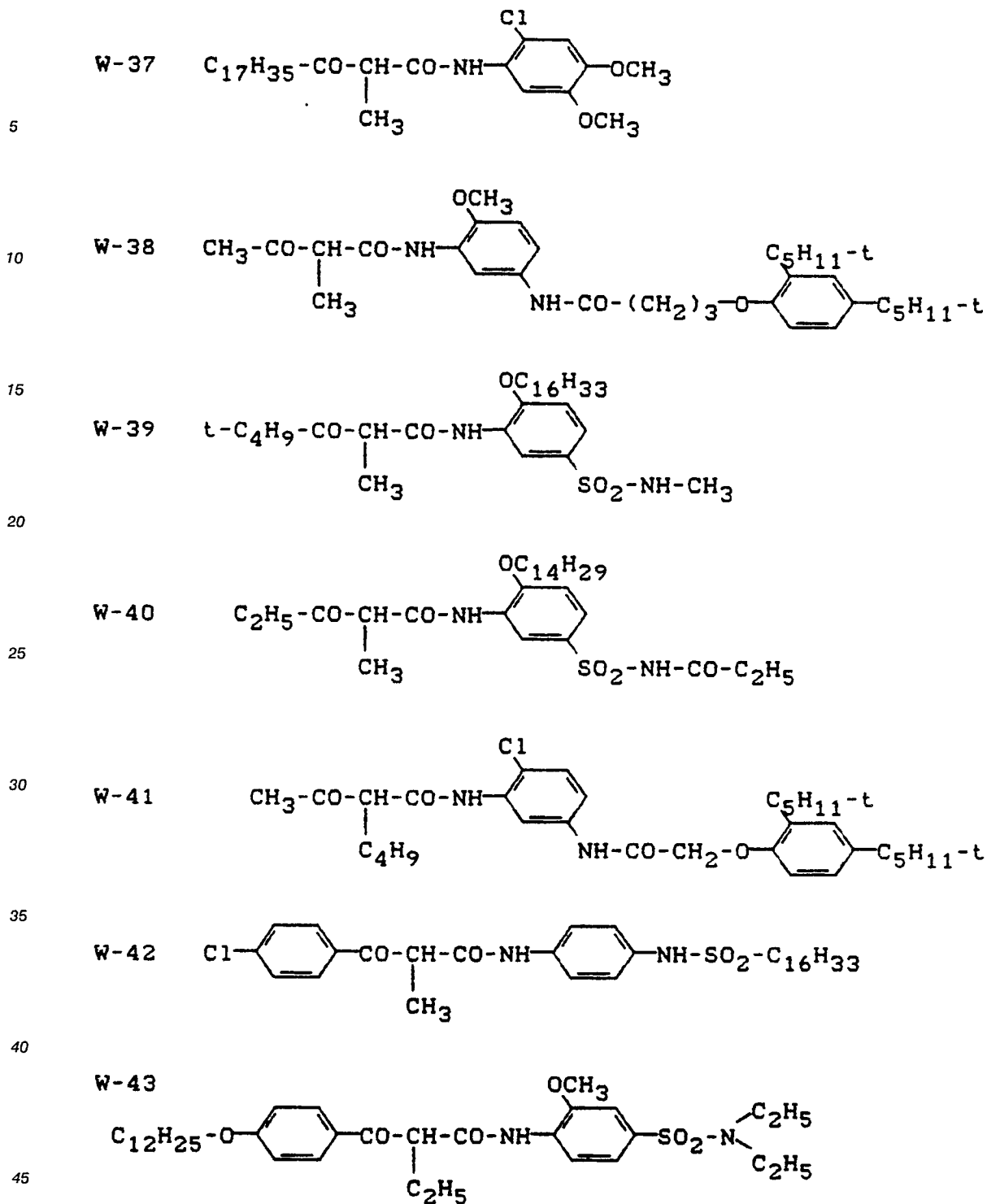


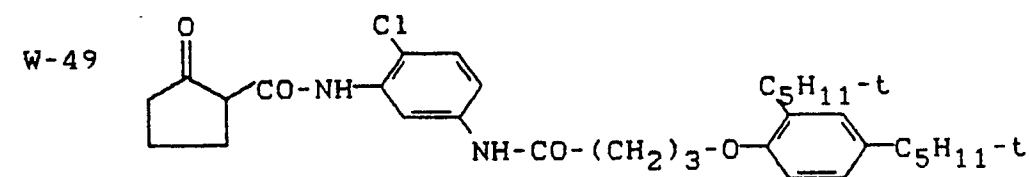
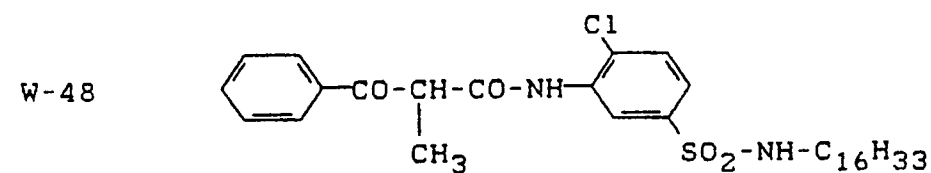
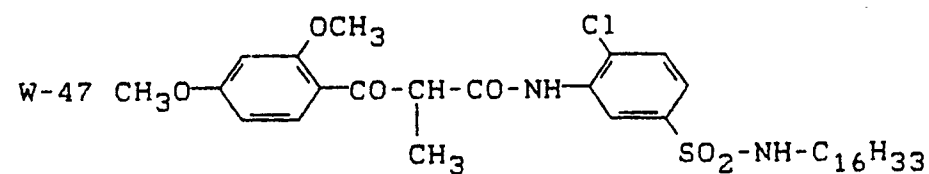
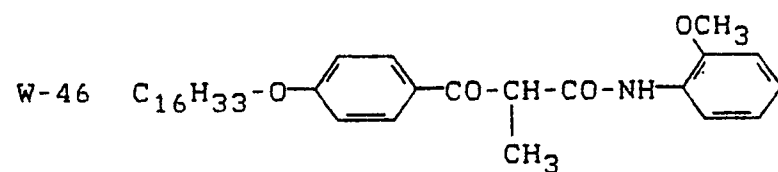
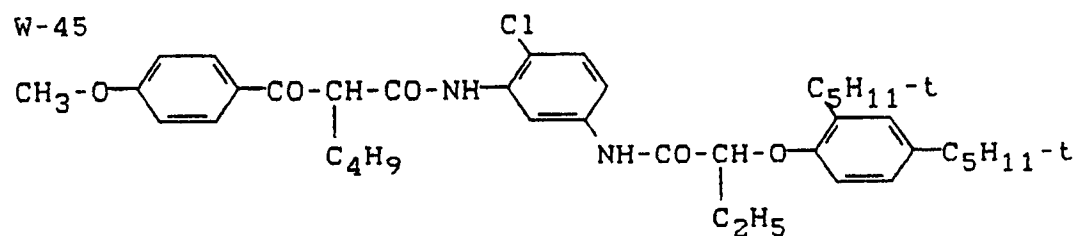
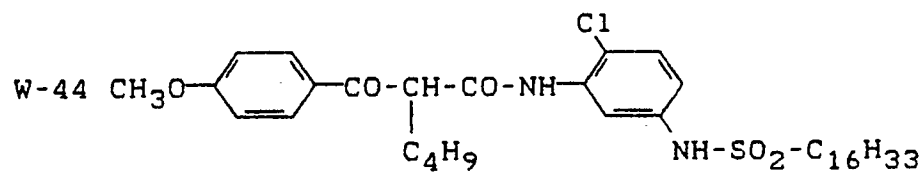
W-35

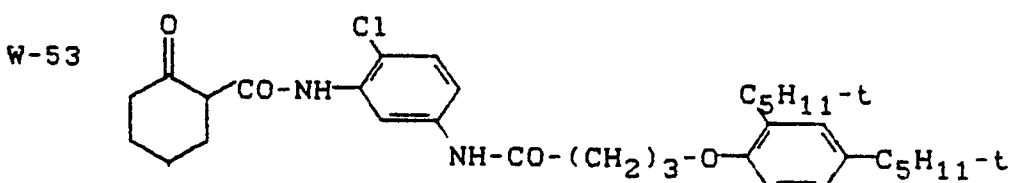
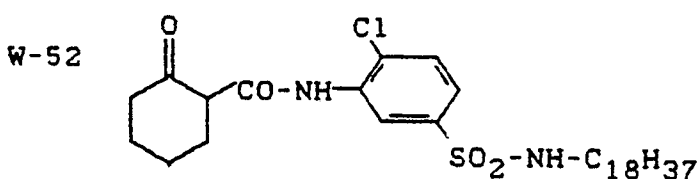
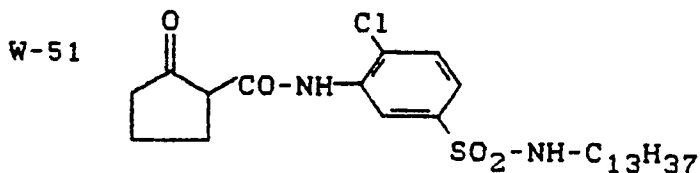
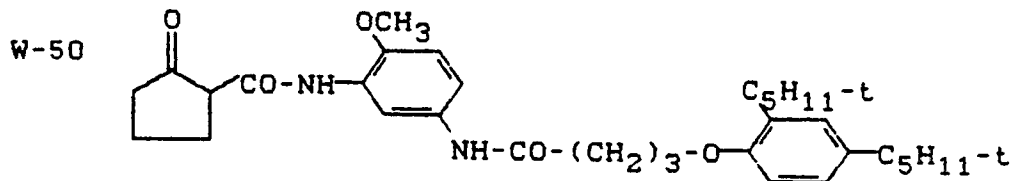


W-36









30 Weiterhin ist es nach vorliegender Erfindung möglich, Pyrazoloazoleinheiten und Weißkupplereinheiten gemäß vorliegender Erfindung innerhalb eines Polymersmoleküls zu kombinieren, in dem beispielsweise copolymerisierbare niedermolekulare Pyrazoloazolverbindungen, etwa eine der Verbindungen PAM-1 bis PAM-24, mit einer copolymerisierbaren niedermolekularen Weißkupplerverbindung gemäß vorliegender Erfindung, gegebenenfalls unter Einbeziehung weiterer copolymerisierbarer Verbindungen copolymerisiert werden. Beispiele solcher Pyrazoloazol-Weißkuppler-Polymerer sind nachfolgend angegeben.

35

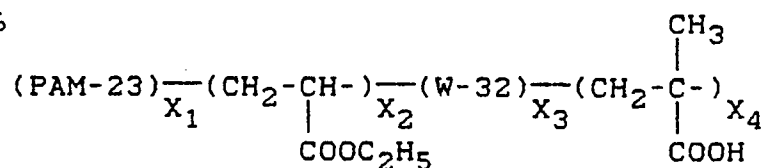
40

45

50

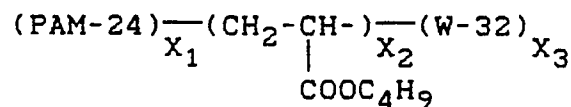
55

PAW-6



$$X_1/X_2/X_3/X_4 = 30/56/6/8 \text{ Gewichtsteile}$$

PAW-7



$$X_1/X_2/X_3 = 40/54/6 \text{ Gewichtsteile}$$

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung PAW-4 wird im folgenden beschrieben.

Unter Stickstoff wurden 0,7 g Oleylmethyltaurid in 136 ml Wasser gelöst und auf 80 °C erwärmt. Dann gab man gleichzeitig zu dieser Lösung 0,57 g einer Initiatorlösung aus 2 g Kaliumperoxydisulfat in 100 ml Wasser und eine Suspension aus 4,5 g Pyrazoloazolmonomer PAM-15, 3,0 g Methacrylamidoundecansäure, 0,75 g Weißkupplermonomer W-32 und 6,75 g Butylacrylat in 68 ml Methanol.

Dann tropfte man in 1 Stunde weitere 6,8 ml Initiatorlösung zu und rührte 2 Stunden bei 80 °C. Anschließend wurde das Methanol abdestilliert und der wäßrige Rückstand auf einen Feststoffgehalt von 10 Gew.-% eingestellt. Es wurde ein feinteiliger Latex mit einem Rückstand <3 % erhalten.

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 mindestens einer der vorhandenen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ein polymerer Purpurkuppler der vorliegenden Erfindung zugeordnet ist.

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.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und oder spektral sensibilisiert sein; sie können auch durch geeignete Zusätze stabilisiert sein. Geeignete chemische Sensibilisatoren, spektrale Sensibilisierungsfarbstoffe und Stabilisatoren sind beispielsweise in Research Disclosure 17643 beschrieben; verwiesen wird insbesondere auf die Kapitel III, IV und VI.

Das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält bevorzugt mindestens je eine Silberhalogenidemulsionsschicht für die Aufzeichnung von Licht jedes der drei Spektralbereiche Rot, Grün und Blau. Zu diesem Zweck sind die lichtempfindlichen Schichten in bekannter Weise durch geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe spektral sensibilisiert. Blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten müssen nicht notwendigerweise einen Spektralsensibilisator enthalten, da für die Aufzeichnung von blauem Licht in vielen Fällen die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreicht.

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

schichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet. Es sind aber auch andere Anordnungen denkbar. Zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit ist in der Regel eine nicht lichtempfindliche Zwischenschicht angeordnet, die Mittel zur Unterbindung der Fehldiffusion von Entwickleroxidationsprodukten enthalten kann. Falls mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, können diese einander unmittelbar benachbart sein oder so angeordnet sein, daß sich zwischen ihnen eine lichtempfindliche Schicht mit anderer Spektralempfindlichkeit befindet (DE-A-1 958 709, DE-A-25 30 645, DE-A-26 22 922).

Erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien enthalten üblicherweise in räumlicher und spektraler Zuordnung zu den Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit Farbkuppler zur Erzeugung der unterschiedlichen Teilfarbenbilder Cyan, Purpur und Gelb, wobei die polymeren Kuppler der vorliegenden Erfindung im allgemeinen einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht zugeordnet sind.

Unter räumlicher Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß der Farbkuppler sich in einer solchen räumlichen Beziehung zu der Silberhalogenidemulsionsschicht befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild und dem aus dem Farbkuppler erzeugten Farbbild zuläßt. Dies wird in der Regel dadurch erreicht, daß der Farbkuppler in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst enthalten ist oder in einer hierzu benachbarten gegebenenfalls nichtlichtempfindlichen Bindemittelschicht.

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

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

Rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist folglich bei bevorzugten Ausführungsformen mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes zugeordnet, wobei gegebenenfalls zusätzlich zu den erfindungsgemäßen polymeren Purpurkupplern auch monomere (niedermolekulare) Purpurkuppler 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. Beispielfhaft sei hier auf die Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. PELZ in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III, Seite 111 (1961) und von K. VENKATARAMAN in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971), verwiesen.

Bei den erfindungsgemäßen Farbkupplern wie auch bei den übrigen im farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial vorhandenen 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 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 Farbentwickleroxidaionsprodukten 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. Die letztgenannten Farbstoffe verfügen meist über mindestens eine Gruppe, die sie im alkalischen Medium löslich macht. Das Ausmaß der erfindungsgemäß angestrebten schwachen Beweglichkeit kann gesteuert werden durch Variation von Substituenten um 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 die oben angegebene 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 die in der oben angegebenen 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 enthaltend. 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-22 17 672 wie auch aus Research Disclosure 17 643, Kapitel X bekannt.

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

Geeignete Farbentwicklersubstanzen 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 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 Amino-polycarbonsäuren, insbesondere z.B. Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

50 Beispiel 1

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Color-Negativentwicklung wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Celluloseacetat 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)

Schwarzes kolloidales Silbersol mit

0,4 g Ag und 3,0 g Gelatine.

Schicht 2 (1. rotsensibilisierte Schicht)

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

5 3,5 g AgNO_3 , mit

1,5 g Gelatine

0,7 g Blaugrünkuppler C-1

0,06 g Rotmaske CR-1

0,04 g DIR-Kuppler DIR-1

10 Schicht 3 (2. rotsensibilisierte Schicht)

rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (10 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 1,6 μm) aus 5,0 g
 AgNO_3 , mit

2,6 g Gelatine

0,3 g Blaugrünkuppler C-1

15 Schicht 4 (Zwischenschicht)

0,8 g Gelatine

Schicht 5 (1. grünsensibilisierte Schicht)

grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm) aus 1,5 g
 AgNO_3 , mit

20 1,6 g Gelatine

0,02 g DIR-Kuppler DIR-1

Purpurkuppler gemäß Tabelle 1

0,07 g Gelbmaske MY-1

Weißkuppler gemäß Tabelle 1

25 Schicht 6 (2. grünsensibilisierte Schicht)

grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (10 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 1,6 μm) aus 2,2
g AgNO_3 , mit

1,5 g Gelatine

0,37 g Purpurkuppler M-1

30 0,02 g Gelbmaske MY-1

Schicht 7 (Gelbfilterschicht)

gelbes kolloidales Silbersol mit

71 mg Ag und 0,5 g Gelatine

Schicht 8 (1. blauempfindliche Schicht)

35 Silberbromidiodidemulsion (5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm) aus 0,7 g AgNO_3 , mit
1,5 g Gelatine

0,5 g Gelbkuppler Y-1

0,03 g DIR-Kuppler DIR-1

Schicht 9 (2. blauempfindliche Schicht)

40 Silberbromidiodidemulsion (10 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 1,6 μm) aus 1,0 g AgNO_3 , mit
0,6 g Gelatine

0,3 g Gelbkuppler Y-1

Schicht 10 (Schutzschicht)

0,7 g Gelatine

45 Schicht 11 (Härtungsschicht)

0,24 g Gelatine und

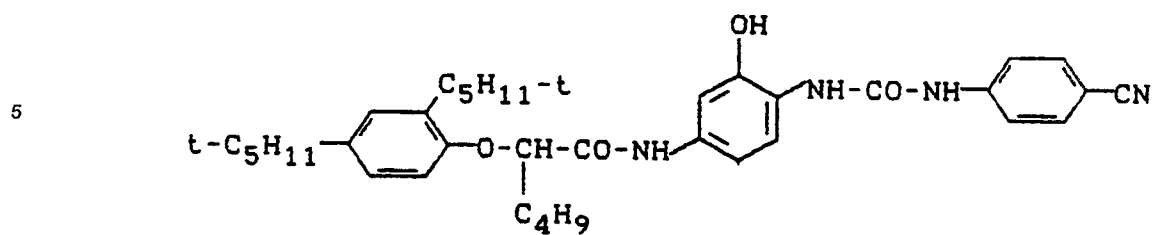
0,7 g Härtungsmittel [CAS Reg.-No. 65411-60-1]

Die Formeln der in Beispiel 1 verwendeten Verbindungen sind im folgenden aufgeführt:

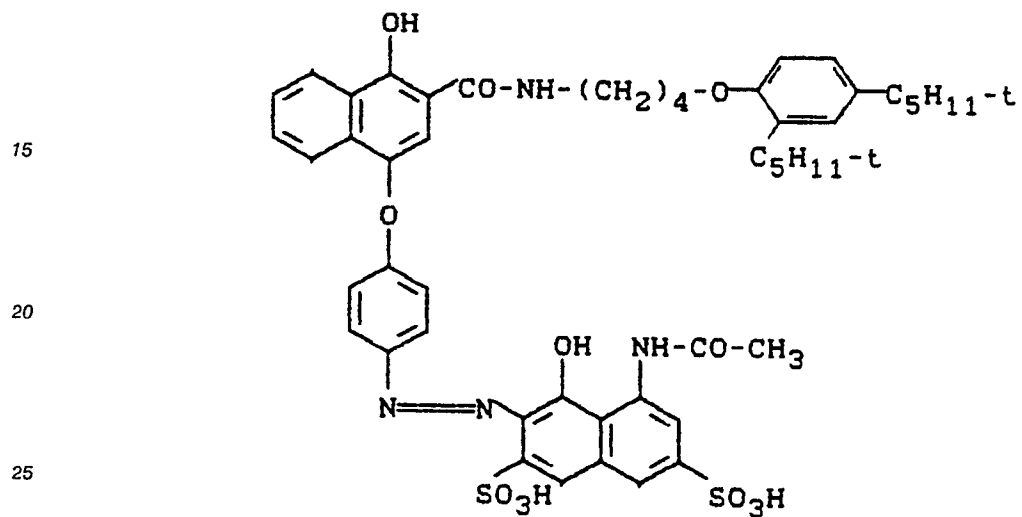
50

55

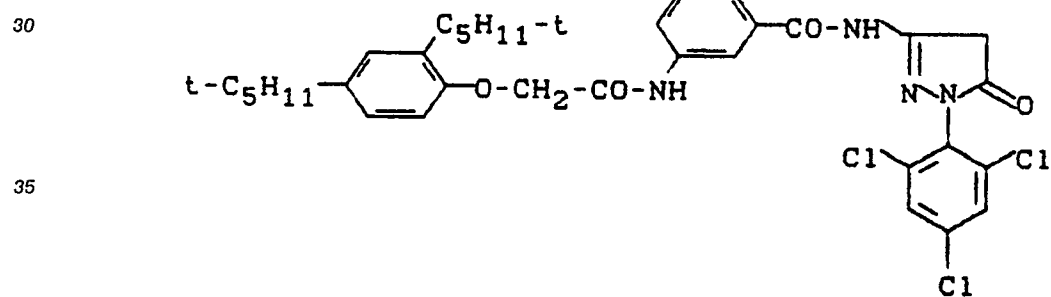
C-1



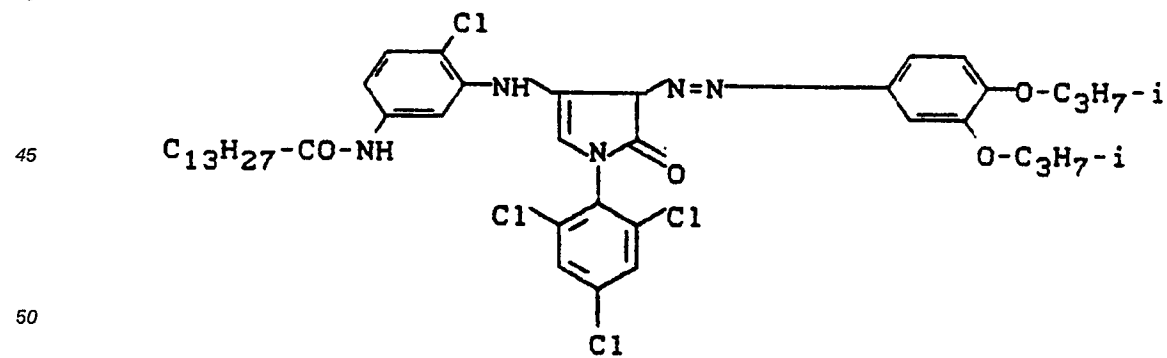
CR-1



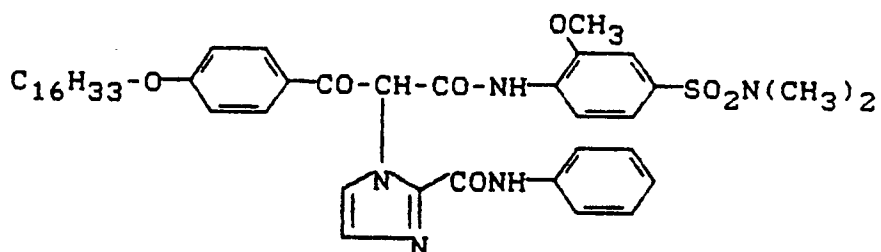
M-1



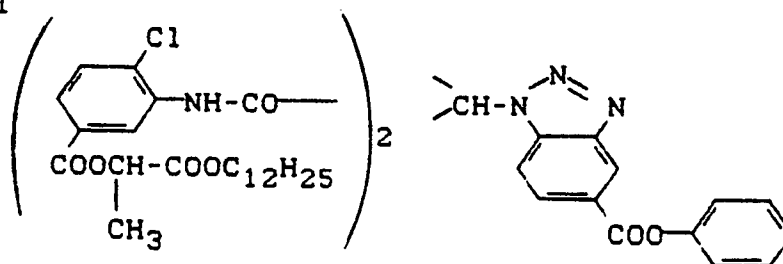
MY-1



Y-1



DIR-1

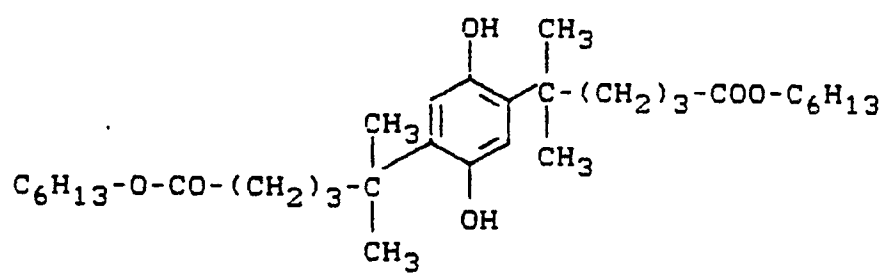


Von dem Aufzeichnungsmaterial des beschriebenen Aufbaus wurden verschiedene Versionen (Materialien 1-9) hergestellt, die sich ausschließlich durch die in Schicht 5 verwendete Kombination von Magentakuppler und Weißkuppler unterscheiden. Die Entwicklung wurde nach Aufbelichtung eines Graukeils durchgeführt wie beschrieben in "The Journal of Photographic", 1974, Seiten 597 und 598.

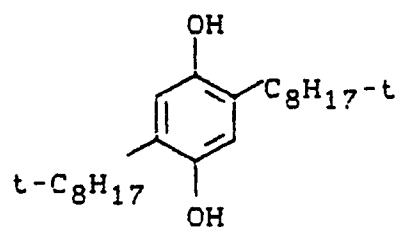
Die Ergebnisse nach Verarbeitung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Als Vergleichsverbindungen (Weißkuppler) wurden die folgenden verwendet.

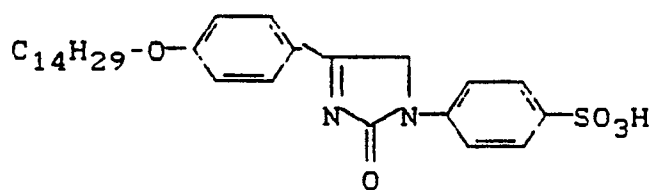
A-1



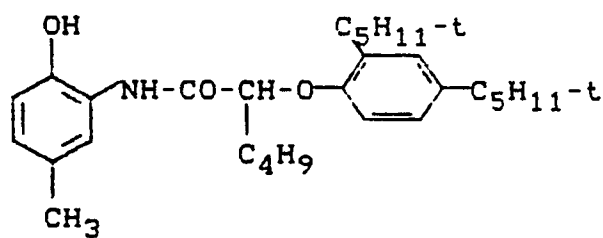
A-2



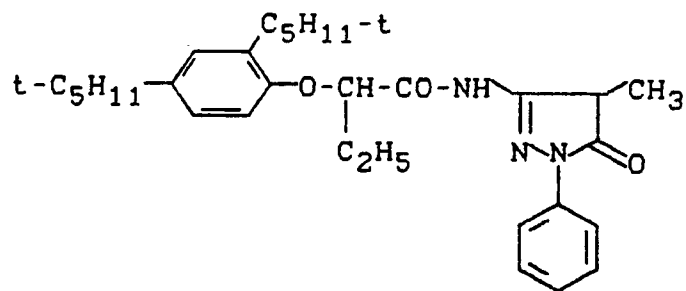
A-3



A-4



A-5



A-6

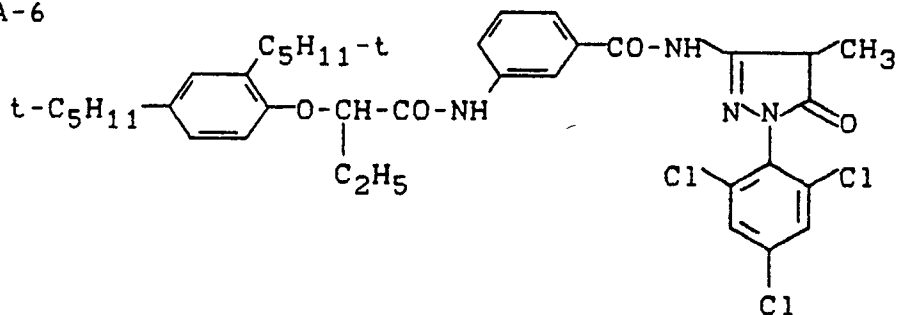


Tabelle 1

Pyrazoloazolkuppler	Menge [g/m ²]	Weißkuppler	Menge [g/m ²]	D _{min} pp*)	rel.E pp*)	erfindungsgemäß
PA-12	0,8	-	-	61	100	nein
PA-12	0,8	W-7	0,06	53	105	ja
PA-12	0,8	W-24	0,05	55	102	ja
PA-12	0,8	W-49	0,06	55	102	ja
PA-12	0,8	W-51	0,06	56	102	ja
PA-12	0,8	A-1	0,06	61	100	nein
PA-12	0,8	A-2	0,04	60	100	nein
PA-12	0,8	A-3	0,06	60	100	nein
PA-12	0,8	A-4	0,08	61	98	nein
PA-12	0,8	A-5	0,06	61	99	nein
PA-12	0,8	A-6	0,07	61	100	nein
PAP-1	0,5	-	-	63	98	nein
PAP-1	0,5	W-7	0,06	52	102	ja
PAP-1	0,5	W-24	0,05	53	102	ja
PAP-1	0,5	W-49	0,06	53	102	ja
PAP-1	0,5	W-51	0,06	54	100	ja
PAP-1	0,5	A-1	0,06	62	98	nein
PAP-1	0,5	A-2	0,04	61	100	nein
PAP-1	0,5	A-3	0,06	62	98	nein
PAP-1	0,5	A-4	0,08	63	98	nein
PAP-1	0,5	A-5	0,06	62	98	nein
PAP-1	0,5	A-6	0,07	63	99	nein

*) pp bedeutet purpur

Beispiel 2

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wird wie in Beispiel 1 hergestellt. In Schicht 5 wird anstelle des Purpurkupplers und des Weißkupplers ein polymerer Kuppler mit Pyrazoloazolgruppen und

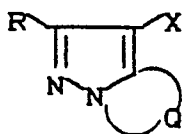
5 Weißkupplergruppen eingesetzt. Als Vergleich wird der polymere Pyrazoloazolkuppler PAP-1 eingesetzt.

Tabelle 2

Pyrazoloazolkuppler	Menge [g/m ²]	D min pp	rel. E pp	erfindungsgemäß
PAP-1	0,8	63	98	nein
PAW-4	0,8	54	100	ja
PAW-7	0,6	53	102	ja

Ansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Pyrazoloazolkuppler der Formel I zugeordnet ist.



(I)

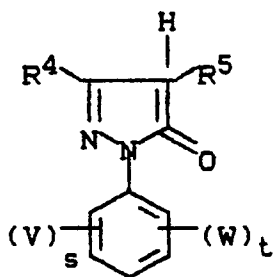
30 worin bedeuten

R Wasserstoff oder einen Substituenten;

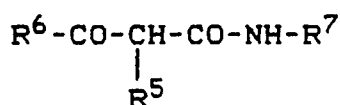
Q einen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten 5- oder 6-gliedrigen stickstoffhaltigen Ringes, an den ein weiterer Ring ankondensiert sein kann;

35 X Wasserstoff oder einen bei Farbkupplung abspaltbaren Rest,

dadurch gekennzeichnet, das der Silberhalogenidemulsionsschicht weiterhin mindestens eine Verbindung einer der Formeln II und III zugeordnet ist,



(II)



(III)

55 worin bedeuten

R⁴ Alkyl, Alkoxy, Aryl, Amino, Acylamino;

R⁵ Alkyl;

R⁶ Alkyl, Alkoxy, Aryl, eine heterocyclische Gruppe;

R⁷ Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, oder R⁵ zusammen mit R⁶ einen Rest zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes;

V -CN, -CF₃, -SO₃H, Alkylsulfonyl, Sulfamoyl, Acylamino;

5 W Halogen, Alkyl, Alkoxy;

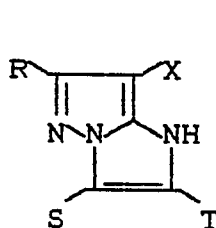
s eine ganze Zahl von 1 bis 3

t 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4, mit der Maßgabe, daß $s + t \leq 5$.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Q in Formel I einen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten 5-gliedrigen ungesättigten Ringes mit 2, 3, oder 4 Stickstoffato-
10 men bedeutet.

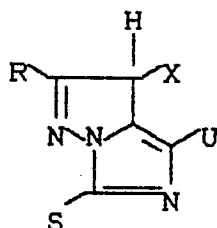
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Pyrazoloazolkuppler einer der Formeln I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6 und I-7 entspricht.

15

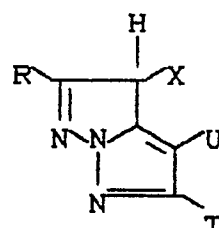


I - 1

20

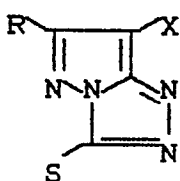


I - 2



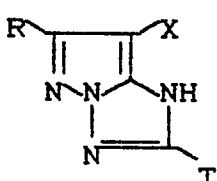
I - 3

25

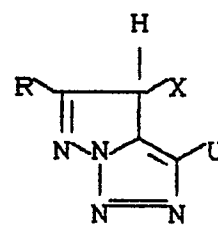


I - 4

30

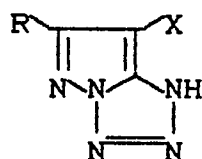


I - 5



I - 6

35



I - 7

40

45 worin bedeuten:

R, S, T, U

Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkoxy, Aroxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, Sulfamoyl, wobei diese Reste weiter substituiert sein können und wobei S und T in Formel I-1 zusammen auch einen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes
50 bedeuten können;

X Wasserstoff oder einen bei Farbkupplung abspaltbaren Rest.

4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Pyrazoloazolkuppler und/oder eine Verbindung der Formel II in Form von wiederkehrenden Struktureinheiten in einem Polymer vorliegen.

5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1-4, gekennzeichnet durch den Gehalt an einem Polymer, das wiederkehrende Struktureinheiten eines polymerisierten ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomers eines Pyrazoloazolkupplers einer der Formeln I, I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6 und I-7 und wiederkehrende Struktureinheiten eines polymerisierten ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Mo-
55

nomers einer Verbindung der Formel II und gegebenenfalls wiederkehrende Struktureinheiten eines oder mehrerer polymerisierter ethylenisch ungesättigter copolymerisierbarer Monomerer enthält, die von den zuvorgenannten Monomeren des Pyrazoloazolkupplers und der Verbindung II verschieden sind.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55