(1) Veröffentlichungsnummer:

0 401 612 A2

(2) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21) Anmeldenummer: 90109914.3

(5) Int. Cl.⁵: **G03C** 7/305, //**C07D403/06**, **C07D249/04**

22) Anmeldetag: 24.05.90

30 Priorität: 06.06.89 DE 3918394

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 12.12.90 Patentblatt 90/50

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

(71) Anmelder: Agfa-Gevaert AG

D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Vetter, Hans, Dr.

Gerstenkamp 19

D-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: Odenwälder, Heinrich, Dr.

Am Arenzberg 37

D-5090 Leverkusen 3(DE)

Erfinder: Bergthaller, Peter, Dr.

Leuchter Gemark 5 A

D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

Erfinder: Krüger, Thomas, Dr. Friedrich-Engels-Strasse 18

D-5090 Leverkusen(DE)

(54) Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem DIR-Kuppler.

(57) Aus DIR-Kupplern der Formel I werden bei Farbentwicklung hochwirksame Silberhalogenidentwicklungsinhibitoren freigesezt. Bei Verwendung solcher DIR-Kuppler in farbfotografischen Silberhalogenidmaterialien werden hohe Kanteneffekte und hohe Interimageeffekte erhielt.

A-(TIME)_n-Z

In Formel I bedeuten

A den Rest eines Kupplers, der unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung mit dem Oxidationsprodukt eines Silberhalogenidentwicklungsmittels kuppelt und dabei den Rest der Formel

-(TIME)_n.Z

freisetzt;

TIME ein Bindeglied, das bei Reaktion des Kupplers mit dem Oxidationsprodukt eines Silberhalogenidentwicklungsmittels zusammen mit dem daran gebundenen Rest Z (einem Triazolring) freigesetzt wird und seinerseits unter den Entwicklungsbedingungen den Rest Z verzögert freisetzt;

n 0 oder 1;

Z einen Triazolrest einer der Formeln

101 612 A2

und

$$R^1$$
 N R^2

R1 Alkylthio;

R² H, Alkyl, Alkylthio, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe, wobei mindestens einer der Reste R¹ und R² im Abstand von 2 bis 4 Atomen vom Triazolring eine in wäßrigem Alkali verseifbare Gruppe -CO-OR³, -O-CO-OR³ oder -O-CO-R³ enthält;

R³ Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl.

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem DIR-Kuppler

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Kuppler enthält, der bei Farbentwicklung einen Entwicklungsinhibitor freisetzt.

Es ist bekannt, die chromogene Entwicklung in Gegenwart von Verbindungen durchzuführen, die bei der Entwicklung bildmäßig diffusionsfähige Substanzen freisetzen, die eine bestimmte Wirkung entfalten, beispielsweise die Entwicklung von Silberhalogenid zu beeinflussen vermögen. Falls diese Wirkung darin besteht, daß die weitere Entwicklung inhibiert wird, werden derartige Verbindungen als sogenannte DIR-Verbindungen (DIR = development inhibitor releasing) bezeichnet. Bei den DIR-Verbindungen kann es sich um solche handeln, die unter Abspaltung eines Inhibitor restes mit dem Oxidationsprodukt eines Farbentwicklers zu einem Farbstoff reagieren (DIR-Kuppler), oder um solche, die den Inhibitor freisetzen ohne gleichzeitig einen Farbstoff zu bilden Letztere werden auch als DIR-Verbindungen im engeren Sinne bezeichnet.

DIR-Kuppler sind beispielsweise bekannt aus US-A-3 148 062, US-A-3 227 554, US-A-3 615 506, US-A-3 617 291 und DE-A-24 14 006.

Bei freigesetzten Entwicklungsinhibitoren handelt es sich in der Regel um heterocyclische Mercaptoverbindungen oder um Derivate des Benzotriazols. DIR-Kuppler, die als Entwicklungsinhibitor monocyclische Triazole freisetzen, sind beispielsweise beschrieben in DE-A-28 42 063 und EP-A-0 272 573. Hinsichtlich der im wesentlichen farblos kuppelnden DIR-Verbindungen sei beispielsweise verwiesen auf US-A-3 632 345, DE-A-23 59 295 und DE-A-25 40 959. Durch Anwendung von DIR-Verbindungen kann eine Vielzahl von fotografischen, die Bildqualität beeinflussenden Effekten bewirkt werden. Solche Effekte sind beispielsweise die Erniedrigung der Gradation, die Erzielung eines feineren Farbkorns, die Verbesserung der Schärfe durch den sogenannten Kanteneffekt und die Verbesserung der Farbreinheit und der Farbbrillanz durch sogenannte Interimageeffekte. Zu verweisen ist beispielsweise auf die Publikation "Development-Inhibitor-Releasing (DIR) Couplers in Color Photography" von C.R. Barr, J.R. Thirtle und P.W. Vittum, Photographie Science and Engineering 13, 74 (1969).

Die farblos kuppelnden DIR-Verbindungen haben vor den farbig kuppelnden DIR-Kupplern den Vorteil, daß sie universell einsetzbar sind, so daß die gleiche Verbindung ohne Rücksicht auf die zu erzeugende Farbe in allen lichtempfindlichen Schichten eines farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials verwendet werden kann. DIR-Kuppler können dagegen wegen der aus ihnen erzeugten Farbe meist nur in einem Teil der lichtempfindlichen Schichten verwendet werden, falls nicht die auf sie zurüchzuführende Farbnebendichte in den anderen Schichten tolerierbar ist. Diesem Vorteil der DIR-Verbindungen steht als Nachteil gegenüber, daß sie im allgemeinen weniger reaktiv sind als die DIR-Kuppler. In der Praxis hat man sich daher meist darauf beschränkt, DIR-Kuppler zu verwenden und zwar notfalls zwei oder mehrere verschiedene im gleichen Aufzeichnungsmaterial, wobei den unterschiedlich spektral sensibilisierten Schichten verschiedene DIR-Kuppler nach Maßgabe der aus den letzteren erzeugten Farbe zugeordnet werden können.

Es ist normalerweise wichtig, daß der Entwicklungsinhibitor bei Entwicklung rasch aus dem Kuppler freigesetzt wird, weil er den weiteren Verlauf der Entwicklung beeinflussen soll. Es ist daher sehr erwünscht, wenn die betreffenden Kuppler sehr aktiv sind. Hierbei kommt der an die Kupplungsstelle des Kupplers gebundenen Fluchtgruppe besondere Bedeutung zu.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial anzugeben, das Kuppler mit einem an die Kupplungsstelle gebundenen Triazolring enthält, aus denen bei der Entwicklung der Triazolring als hoch wirksamer Silberhalogenidentwicklungsinhibitor freigesetzt wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und einem dieser zugeordneten Kuppler, der an seine Kupplungsstelle gebunden einen abspaltbaren Triazolylrest trägt, dadurch gekennzeichnet, daß der Kuppler der folgenden Formel I entspricht

 $A-(TIME)_n-Z$

worin bedeuten

A den Rest eines Kupplers, der unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung mit dem Oxidationsprodukt eines Silberhalogenidentwicklungsmittels kuppelt und dabei den Rest der Formel

-(TIME)_n-Z

freisetzt;

TIME ein Bindeglied, das bei Reaktion des Kupplers mit dem Oxidationsprodukt eines Silberhalogenidentwicklungsmittels zusammen mit dem daran gebundenen Rest Z (einem Triazolring) freigesetzt wird und seinerseits unter den Entwicklungsbedingungen den Rest Z verzögert freisetzt;

n 0 oder 1:

Z einen Triazolrest einer der Formeln

R1 Alkylthio;

35

50

55

R² H, Alkyl, Alkylthio, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe, wobei mindestens einer der Reste R¹ und R² im Abstand von 2 bis 4 Atomen vom Triazolring eine in wäßrigem Alkali verseifbare Gruppe -CO-OR³, -O-CO-OR³ oder -O-CO-R³ enthält;

R³ Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl.

Der in Formel I durch A dargestellte Rest eines Kupplers kann der Rest eines Kupplers sein, der bei Farbentwicklung einen blaugrünen, purpurfarbenen oder gelben Farbstoff ergibt, oder auch der Rest eines Kupplers, der im wesentlichen farblose oder nur schwach farbige Produkte ergibt. Es handelt sich dabei im wesentlichen um bekannte Kupplerreste. Blaugrünkuppler weisen im allgmeinen phenolische oder naphtholische Struktur auf. Beispiele hierfür sind etwa beschrieben in US-A-2 369 929, US-A-2 772 162, EP-A-0 067 689, GB-A-519 208. Purpurkuppler leiten sich ab von 5-Pyrazolon, Indazolon oder verschiedenen Pyrazoloazolen. Beispiele sind etwa beschrieben in DE-A-25 36 191, DE-A-27 03 589 und DE-A-28 13 522, GB-A-1 247 493.

Gelbkuppler leiten sich beispielsweise ab von α -Acylacetaniliden wie Pivaloylacetaniliden oder Benzoylacetaniliden oder Malondianiliden. Beispiele sind etwa beschrieben in US-A-2 875 057, US-A-3 265 506, US-A-4 359 521 und DE-A-26 55 871. Kuppler, die im wesentlichen farblose Produkte liefern und gleichzeitig eine fotografisch wirksame Verbindung freisetzen, sind beispielsweise beschrieben in US-A-3 632 345, US-A-3 928 041, US-A-3 958 993, US-A-3 961 959, US-A-4 052 213, US-A-4 088 491.

Ein in Formel I durch TIME dargestelltes Bindeglied ist eine Gruppe, die nach Abspaltung aus der Kupplungsstelle des Kupplers bei dessen Kupplung mit dem Oxidationsprodukt des Silberhalogenidentwicklungsmittels befähigt ist, in einer Folgereaktion einen daran gebundenen fotografisch wirksamen Rest, im vorliegenden Fall einen monocyclischen Triazolrest freizusetzen. Die Gruppe TIME wird auch als Zeitsteuerglied bezeichnet, weil bei Anwesenheit einer solchen Gruppe ein daran gebundener fotografisch wirksamer-Rest, z.B. ein Inhibitorrest in vielen Fällen verzögert freigesetzt wird und wirksam werden kann. Bekannte Zeitsteuerglieder sind beispielsweise eine Gruppe



wobei das O-Atom an die Kupplungsstelle des Kupplers und das C-Atom an ein N-Atom einer fotografisch wirksamen Verbindung gebunden ist (z.B. DE-A-27 03 145), eine Gruppe, die nach Abspaltung vom Kuppler einer intramolekularen nukleophilen Verdrängungsreaktion unterliegt und hierbei die fotografisch wirksame Verbindung freisetzt (z.B DE-A-28 55 697),

eine Gruppe, in der nach Abspaltung vom Kuppler eine Elektronenübertragung entlang eines konjugierten
Systems stattfinden kann, wodurch die fotografisch wirksame Verbindung freigesetzt wird (z.B. DE-A-31 05 026), oder eine Gruppe

worin X (z.B. -O-) an die Kupplungsstelle des Kupplers und das C-Atom an ein Atom der fotografisch wirksamen Verbindung gebunden ist und worin R beispielsweise für Aryl steht (z.B. EP-A-0 127 063).

Die Gruppe TIME kann vorhanden sein oder auch (im Fall n = 0) völlig fehlen.

Ein in Formel I durch R¹ oder R² dargestellter Alkylthiorest enthält bevorzugt 1 bis 7 C-Atome; er kann auch substituiert sein, z.B. mit einer der erwähnten verseifbaren Gruppen.

Ein in Formel I durch R2 oder R3 dargestellter Alkylrest enthält bevorzugt 1 bis 7 C-Atome; er kann

auch substituiert sein, insbesondere durch Halogen, wie Cl oder F, oder durch -CN.

Eine heterocyclische Gruppe (R2) ist beispielsweise eine Furylgruppe.

Ein durch R³ dargestellter Arylrest ist beispielsweise Phenyl, gegebenenfalls substituiert, z.B. mit Alkyl oder Halogen.

Die 2 bis 4 Atome, die den Abstand zwischen der in wäßrigem Alkali verseifbaren Gruppe -CO-OR³, -O-CO-OR₃ oder -O-CO-R³ und dem Triazolring definieren, können C-Atome und/oder Heteroatome sein. Sie können ihrerseits eine Gruppe -CO-O- enthalten, die aber in diesem Fall in wäßrigem Alkali nicht oder in sehr viel geringerem Maße verseifbar ist, vgl. INH-1.

Die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kuppler sind u.a. vermutlich darauf zurückzu10 führen, daß der Triazolring offenbar nicht nur eine gute Abgangsgruppe (Fluchtgruppe) ist, so daß die Kuppler sehr reaktiv sind, sondern offenbar auch eine gewisse Neigung hat sich am Silberhalogenidkorn zu adsorbieren und hierbei die Entwicklung des Silberhalogenids zu inhibieren.

Beispiele geeigneter Inhibitoren sind die folgenden:

INH-14 5 ĊH3 INH-15 10 s-CH-C5H11 CO-OCH2-CF3 15 INH-16 20 INH-17 25 INH-18 30 35 INH-19 40 INH-20

50

45

55

 $s-CH_2CH_2-O-CO-CH_2-s$

Beispiele für erfindungsgemäbe DIR-Kuppler sind die folgenden:

50

DIR-3
$$C_{16}H_{33}-0$$
—CO-CH-CO-NH $OC_{16}H_{33}$

S-CH₂CH₂-O-CO

DIR-4
$$t-C_4H_9-CO-CH-CO-NH$$

5

 $SO_2-NH-CO-C_2H_5$
 $S-CH_2CH_2-OCO$

5 DIR-20

OH

$$CO-NH$$
 $OC_{14}H_{29}$
 $OC_{14}H_{29}$

55

s-ch2ch2-oco

Herstellungsbeispiel 1

2-(1,2,3-Triazolyl-4-thio)-capronsäureethylester (Inhibitor INH-9)

Eine Lösung von 12,5 g wasserfreiem Na-Salz des 4-Mercapto-1,2,3-triazols in 100 ml Ethanol wird mit 22 g 2-Bromhexansäureethylester über Nacht gerührt. Man saugt vom ausgeschiedenen Natriumbromid ab und dampft im Vakuum ein. Ausbeute quantitativ.

10

5

DIR-Kuppler DIR-6

1. Stufe

15

2-Cyanocetamido-2 -cyclohexyldiphenylether

Zu einer Lösung von 45 g Cyanessigsäure (wasserfrei) und 140 g 2-Amino-2´-cyclohexyldiphenylether, hergestellt durch Umsetzung von 2-Chlornitrobenzol mit 2-Cyclohexylphenolkalium in Dimethylsulfoxid und nachfolgende Hydrierung, in 1.000 ml Dichlormethan tropft man bei 30°C bis 40°C eine Lösung von 103 g Dicyclohexylcarbodiimid in 200 ml Dichlormethan. Man hält anschließend 1 Stunde unter Rückfluß, kühlt auf 20°C und saugt vom ausgeschiedenen Dicyclohexylharnstoff ab. Der Filterrückstand wird mit 400 ml 40°C warmem Dichlormethan nachgewaschen, die vereinigten Filtrate eingedampft, der Rückstand aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 240 g (72 % der Theorie) Fp. 178° C bis 180° C.

o 2. Stufe

3,4-Dihydro-4-oxo-7-chlorchinazolin-2-essigsäure-2-(2-cyclohexyl)phenoxyanilid

In eine Suspension von 100 g 2-Cyanacetamido-2[']-cyclohexyldiphenylether in 1.000 ml Ethylacetat leitet man nach Zugabe von 23 g Ethanol bei 0[°] C bis 2[°] C HCl-Gas bis zur Sättigung ein. Man läßt über Nacht stehen, engt bei T <20[°] C im Wasserstrahlvakuum ein, saugt nach Anschlämmen mit 500 g Ethylacetat ab.

Das erhaltene Iminoetherhydrochlorid wird einer auf 85°C erhitzten Lösung von 45 g 2-Amino-4-chlorbenzamid in 300 ml Propionsäure portionsweise zugegeben. Man hält dann 1 Stunde bei 100°C, 1 Stunde unter Rückfluß und trägt auf 1.500 g Eis aus. Nach Stehen über Nacht wird vom Rückstand dekantiert und mit Methanol verrührt. Über Nacht kristallisieren 65 g der Verbindung aus. Nach Trocknung Fp. 184°C bis 186°C.

45

3. Stufe

3.4-Dihydro-4-oxo-7-chlorchinazolin-2-bromessigsäure-2-(2-cyclohexyl)-phenoxyanilid

50

19,5 g (0,04 ml) der in Stufe 2 erhaltenen Verbindung werden in 200 ml Essigsäure mit 6,4 g Brom in 20 ml Essigsäure bei 25°C bromiert. Nach Zugabe von 5 g Natriumacetat wird auf 400 ml Eis ausgetragen und bis zur beendeten Kristallisation gerührt. Man saugt ab, digeriert mit 100 ml Methanol und saugt erneut ab. Nach Trocknung 17,5 g mit Zersetzungsschmelzpunkt 160°C bis 170°C.

55

Stufe

DIR-Kuppler DIR-6

9,8 g des erhaltenen bromierten Kupplers und 5 g Inhibitor INH-9 werden in 100 ml Ethylacetat in Gegenwart von 4 g Kaliumcarbonat 1 Tag bei 25 °C gerührt. Man trägt in 200 ml 5 %ige Essigsäure ein, trennt die organische Phase ab, wäscht mit 50 ml Wasser, trocknet mit Na₂SO₄ und engt ein.

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Toluol-Essigester 8:2 als Eluens. Man erhält 5 g Verbindung mit Schmelzpunkt 125°C bis 131°C (zwei Isomere!).

o Herstellungsbeispiel 2

1,2,3-Triazolylthioglykolsäure-n-amylester (Inhibitor INH-4)

Zu einer Suspension von 12,5 g wasserfreiem Mononatriumsalz des 5-Mercapto-1,2,3-triazols in 60 ml Dimethylacetamid tropft man bei 25°C bis 30°C 16,45 g Chloressigsäure-n-amylester. Man rührt 1 Stunde bei 40°C bis 60°C nach, trägt in 500 ml Wasser ein, extrahiert mit 50 ml Toluol und engt die Toluolphase nach Trocknung mit Natriumsulfat ein.

Ausbeute: 21 g (92 % der Theorie) schwach gelbliches Öl.

20

DIR-Kuppler DIR-7

Zu einer Suspension von 11,4 g 2-(3,4-Dihydro-4-oxo-chinazolinyl)-2-brom-2´-tetradecyloxyacetanilid (die Herstellung ist in EP-A-0 287 833 auf Seite 23 beschrieben, siehe dort Verbindung V-2 (bromierter Kuppler)) und 7 g Inhibitor INH-4 in 60 ml Toluol gibt man unter Rühren 6 g wasserfreies gepulvertes Kaliumcarbonat. Man rührt 3 Stunden bei 25°C bis 31°C trägt auf 300 ml Wasser aus, stellt die Emulsion mit Essigsäure auf pH = 5, trennt die Toluolphase ab, wäscht 2 x mit 30 ml Wasser, trocknet mit Na₂SO₄ dampft ein. Nach Verrühren mit Acetonitril erhält man 8 g eines schwach braun gefärbten Öls.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung eignen sich für die Verwendung als DIR-Kuppler in farbfotografischen, insbesondere mehrschichtigen Aufzeichnungsmaterialien. Wenn es sich um Gelbkuppler handelt, werden sie bevorzugt in oder zugeordnet zu einer lichtempfindlichen Silberhalbgenidemulsionsschicht mit einer überwiegenden Empfindlichkeit für den blauen Spektralbereich des sichtbaren Lichtes verwendet. Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Kuppler, nämlich eine vergleichsweise geringe Entwicklungsinhibierung in der Schicht, der eine solche Verbindung zugeordnet ist, neben einer vergleichsweise hohen Entwicklungsinhibierung in benachbarten nicht zugeordneten Schichten, kommt naturgemäß besonders dann zum Tragen, wenn es sich um ein mehrschichtiges farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial handelt, das neben einer überwiegend blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht weitere lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten enthält mit überwiegender Empfindlichkeit für den grünen bzw. roten Spektralbereich des sichtbaren Lichtes. In entsprechender Weise werden die erfindungsgemäßen DIR-Kuppler als Purpurkuppler bevorzugt einer grünempfindlichen Schicht bzw. als Blaugrünkuppler bevorzugt einer rotempfindlichen Schicht zugeordnet. Kuppler, die nur wenig Farbe bei der Entwicklung ergeben, können wahlweise einer blauempfindlichen, einer grünempfindlichen oder einer rotempfindlichen Schicht oder auch mehreren dieser Schichten zugeordnet werden, ohne daß eine Farbverfälschung zu befürchten ist.

Auch als Farbkuppler können die erfindungsgemäßen DIR-Kuppler wegen ihrer außerordentlich hohen Wirksamkeit in vergleichsweise geringen Mengen eingesetzt werden um die erwünschten Effekte, insbesondere die Interimageeffekte hervorzubringen. Dies ermöglicht es beispielsweise, einen erfindungsgemäßen Gelb-DIR-Kuppler nicht nur in den blauempfindlichen Gelbfarbstoff erzeugenden Schichten sondern auch in anderen Schichten einzusetzen, ohne daß dort eine zu hohe unerwünschte Nebendichte auftritt. Die erfindungsgemäßen DIR-Kuppler sind somit als Gelbkuppler mit Vorteil auch in Purpurschichten wie auch in Blaugrünschichten anwendbar. Entsprechendes gilt auch für die Purpurkuppler und die Blaugrünkuppler.

Bei der Herstellung des lichtempfindlichen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials können die diffusionsfesten DIR-Kuppler der vorliegenden Erfindung gegebenenfalls zusammen mit anderen Kupplern in bekannter Weise in die Gießlösung der Silberhalogenidemulsionsschichten oder anderer Kolloidschichten eingearbeitet werden. Beispielsweise können öllösliche oder hydrophobe Kuppler vorzugsweise aus einer Lösung in einem geeigneten Kupplerlösungsmittel (Ölbildner) gegebenenfalls in Anwesenheit eines Netzoder Dispergiermittels zu einer hydrophilen Kolloidlösung zugefügt werden. Die hydrophile Gießlösung kann

selbstverständlich neben dem Bindemittel andere übliche Zusätze enthalten. Die Lösung des Kupplers braucht nicht direkt in die Gießlösung für die Silberhalogenidemulsionsschicht oder eine andere wasserdurchlässige Schicht dispergiert zu werden; sie kann vielmehr auch vorteilhaft zuerst in einer wäßrigen nichtlichtempfindlichen Lösung eines hydrophilen Kolloids dispergiert werden, worauf das erhaltene Gemisch gegebenenfalls nach Entfernung der verwendeten niedrig siedenden organischen Lösungsmittel mit der Gießlösung für die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht oder einer anderen wasserdurchlässigen Schicht vor dem Auftragen vermischt wird.

Als lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionen eignen sich Emulsionen von Silberchlorid, Silberbromid oder Gemischen davon, evtl. mit einem geringen Gehalt an Silberiodid bis zu 15 mol-% in einem der üblicherweise verwendeten hydrophilen Bindmittel. Als Bindemittel für die fotografischen Schichten wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt werden.

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

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

Jede der genannten lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder in bekannter Weise, z.B. bei der sogenannten Doppelschichtanordnung, auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Üblicherweise sind rotempfindliche Silberhalogenidegrünempfindliche dem Schichtträger näher angeordnet als mulsionsschichten rhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtemfindliche 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).

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

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

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

Jeder der unterschiedlich spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschichten kann ein oder können auch mehrere Farbkuppler zugeordnet sein. Wenn mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektral empfindlichkeit vorhanden sind, kann jede von ihnen Seinen 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.

Bei bevorzugten Ausführungsformen ist rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes, grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung

des purpurnen Teilfarbenbildes und blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes zugeordnet. Es sind aber auch andere Zuordnungen bekannt.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenoloder α-Naphtholtyp; geeignete Beispiele hierfür sind

C-1: R^1 , $R^2 = H$; $R^3 = -(CH_2)_3 - O$ $C_5H_{11} - t$

C-2:
$$R^1 = -NHCOOCH_2 - CH(CH_3)_2$$
; $R^2 = H$;
 $R^3 = -(CH_2)_3 - OC_{12}H_{25}$

C-3:
$$R^1 = H$$
; $R^2 = -0CH_2 - CH_2 - SO_2CH_3$; $R^3 = -C_{16}H_{33}$

C-4:
$$R^1 = H$$
; $R^2 = -OCH_2 - CONH - (CH_2)_2 - OCH_3$;

$$R^3 = -(CH_2)_4 - 0$$
 $C_5H_{11} - t$
 $C_5H_{11} - t$

$$C_5H_{11}^{-t}$$
 $C_5H_{11}^{-t}$
 $C_5H_{11}^{-t}$

C-6:
$$R^1$$
, $R^2 = H$; $R^3 = -(CH_2)_4 - O$

C-7:
$$R^1 = H$$
; $R^2 = C1$; $R^3 = -C(C_2H_5)_2 - C_{21}H_{43}$

$$R^1 = H; R^2 = -0-CH_2-CH_2-S-CH(COOH)-C_{12}H_{25}$$

 $R^3 = Cyclohexyl$

$$t-C_5H_{11}$$
 $C_5H_{11}-t$
 $C_5H_{11}-t$

$$C-9$$
: $R^1 = -C_4H_9$; $R^2 = H$; $R^3 = -CN$; $R^4 = C1$

C-10:
$$R^1 = -C_4H_9$$
; $R^2 = H$; $R^3 = H$; $R^4 = -SO_2CHF_2$

C-11: $R^1 = -C_4H_9$; $R^2 = -O$
 $C(CH_3)_2 - CH_2 - C(CH_3)_3$;

 $R^3 = H$; $R^4 = -CN$

C-12: $R^1 = C_2H_5$; R^2 , $R^3 = H$; $R^4 = -SO_2CH_3$

$$C-13: R^1 = -C_4H_9; R^2, R^3 = H; R^4 = -SO_2-C_4H_9$$

$$C-14: R^1 = -C_4H_9; R^2 = H; R^3 = -CN; R^4 = -CN$$

C-15:
$$R^1 = -C_4H_9$$
; R^2 , $R^3 = H$; $R^4 = -SO_2-CH_2-CHF_2$

$$C-16: R^1 = -C_2H_5; R^2, R^3 = H; R^4 = -SO_2CH_2-CHF-C_3H_7$$

$$C-17: R^1 = -C_4H_9; R^2, R^3 = H; R^4 = F$$

30
 C-18: $R^1 = -C_4H_9$; R^2 , $R^3 = H$; $R^4 = -SO_2CH_3$

$$C-19: R^1 = -C_4H_9; R^2, R^3 = H; R^4 = -CN$$

C1 NHCO-CH-O-R³

$$R^1$$
 R^2

$$C-20: R^1 = -CH_3; R^2 = -C_2H_5; R^3, R^4 = -C_5H_{11}-t$$

C-21:
$$R^1 = -CH_3$$
; $R^2 = H$; R^3 , $R^4 = -C_5H_{11}$ -t

$$C-22: R^{1}, R^{2} = -C_{2}H_{5}; R^{3}, R^{4} = -C_{5}H_{11}-t$$

$$C-23: R^{1} = -C_{2}H_{5}; R^{2} = -C_{4}H_{9}; R^{3}, R^{4} = -C_{5}H_{11}-t$$

$$C-24: R^{1} = -C_{2}H_{5}; R^{2} = -C_{4}H_{9}; R^{3}, R^{4} = C_{4}H_{9}-t$$

$$R^2$$
 $O-CH-CONH$
 R^3
 R^4
 $NHCO-R^5$

$$C-25: R^1, R^2 = -C_5H_{11}-t; R^3 = -C_4H_9; R^4 = H; R^5 = -C_3F_7$$

C-26:
$$R^1 = -NHSO_2 - C_4H_9$$
; $R^2 = H$; $R^3 = -C_{12}H_{25}$; $R^4 = C1$; $R^5 = Phenyl$

C-27:
$$R^1$$
, $R^2 = -C_5H_{11}$ -t; $R^2 = C1$, $R^3 = -C_3H_7$ -i; $R^4 = C1$;

 $R^5 = Pentafluorphenyl$

C-28:
$$R^1 = -C_5H_{11}-t$$
; $R^2 = C1$; $R^3 = -C_6H_{13}$; $R^4 = C1$;

 $R^5 = -2$ -Chlorphenyl

Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder der Pyrazoloazole; geeignete Beispiele hierfür sind

5
$$R^1CONH$$
 NN O $C1$

75 M-1:
$$R^1 = -0$$
-CH-CH₂-0 C_4 H₉-t; $R^2 = H$

M-2:
$$R^1 = -CH - O \longrightarrow OH$$
; $R^2 = H$

$$C_{12}H_{25} \qquad C_4H_9 - t$$

M-3:
$$R^1 = -C_{13}H_{27}$$
; $R^2 = H$

$$M-4: R^1 = -OC_{16}H_{33}; R^2 = H$$

$$M-5: R^1 = -C_{13}H_{27}; R^2 = -S \xrightarrow{C_8H_{17}-t} OC_4H_9$$

M-6:
$$R^1 = -CH - O$$
 OH ; $R^2 = -S$ $-CH(CH_3)_2$
 $C_{12}H_{25}$ $C_4H_9 - t$

M-7:
$$R^1 = -C_9H_{19}$$
; $R^2 = -S$

N(C₄H₉)

¹⁰ M-8:
$$R^1 = -CH-O$$
 ; $R^2 = -N$

Cl

$$_{15}$$
 M-11: $R^1 = -so_2$ $oc_{12}H_{25}$; $R^2 = H$

$$C_5H_{11}-t$$

M-12: $R^1 = -CO-CH_2-O$
 $C_5H_{11}-t$; $R^2 = H$

25
$$M-13: R^{1} = -CO-CH-O C_{5}H_{11}-t; R^{2} = H$$

$$C_{2}H_{5}$$

M-14:
$$R^1 = -CO - CH - O - C_5H_{11} - t$$
;

$$R^2 = -0$$
 — $COOC_2H_5$

5 C₁₇H₃₅CONH NNNO 5

M-16:

C15H31

C2H5

CH2

30 M-17: t-C₄H₉CONH S C₈H₁₇-t

 $\begin{array}{c|c}
R^2 & C1 \\
N & N \\
R^1 & N
\end{array}$

45

50

M-18:
$$R^1 = -(CH_2)_3$$
 NHCO-CH-O-SO₂ OH
 $C_{10}H_{21}$
 $R^2 = -CH_3$

$$M-19: R^1 = -(CH_2)_3$$
 $NHSO_2$ $OC_{12}H_{25}$ $R^2 = -CH_3$

M-20:
$$R^1 = -CH - CH_2 - NH - SO_2$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 C_8H_{17}
 $C_8H_{17} - t$
 $C_8H_{17} - t$

M-21:
$$R^1 = -(CH_2)_3$$
 NHCO-CH-O-SO₂NH-O-PO-OH
$$R^2 = -CH_3$$

Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des α -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind α -Benzoylacetanilidkuppler und α -Pivaloylacetanilidkuppler der Formeln

$$R^{1}-CO-CH-CONH \longrightarrow R^{4}$$

$$R^{2} = -C_{4}H_{9}-t;$$

$$R^{2} = -N \longrightarrow N-CH_{2} \longrightarrow R^{3} = C1; R^{4} = H;$$

$$R^5 = -NHCO-CH-O C_5H_{11}-t$$
 $C_5H_{11}-t$
 $C_5H_{11}-t$

Y-2:
$$R^1 = -C_4H_9-t$$
;
 $R^2 = -N$; $R^3 = -0C_{16}H_{33}$; $R^4 = H$;
 $COOCH_3$

$$R^5 = -SO_2NHCH_3$$

Y-3:
$$R^1 = -C_4H_9-t$$
;
 $R^2 = -0$ so_2 och_2 ; $R^3 = C1$

$$R^4 = H; R^5 = -NHSO_2 - C_{16}H_{33}$$

 $Y-4: R^1 = -C_4H_9-t;$

$$R^2 = -N$$
 $N-CH_2$
 $R^3 = C1;$

$$R^4 = H; R^5 = -COOC_{12}H_{25}$$

Y-5:
$$R^1 = -C_4H_9-t$$
;
 $R^2 = -0$ SO_2 $C_5H_{11}-t$; $R^3 = C1$;
 $R^4 = H$; $R^5 = -NHCO(CH_2)_3-0$ $C_5H_{11}-t$
Y-6: $R^1 = -C_4H_9-t$;
 $R^2 = -0$ $C_5H_{11}-t$
 $R^5 = -NHCO(CH_2)_30$ $C_5H_{11}-t$
 $R^5 = -NHCO(CH_2)_30$ $C_5H_{11}-t$
 $R^2 = -0$ SO_2 OH ; $R^3 = C1$; $R^4 = H$;
 $R^4 = H$; $R^5 = -NHSO_2-C_{16}H_{33}$
Y-8: $R^1 = -C_4H_9-t$;
 $R^2 = -NHCOCH-0$ $R^3 = C1$; $R^4 = H$;

Y-9;
$$R^1 = -C_4H_9-t$$
;
 $R^2 = -N$; $R^3 = -OC_{16}H_{33}$;
 $R^4 = H$; $R^5 = -SO_2NHCOC_2H_5$
Y-10: $R^1 = -C_4H_9-t$;
 $R^2 = -N$; $R^3 = C1$; $R^4 = H$
 $R_3 = -NHCO(CH_2)_3-O$; $R^3 = C1$; $R^4 = H$;
 $R^2 = -N$; $R^3 = C1$; $R^4 = H$;
 $R^3 = -COC_1 + COC_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_4 + C_5 + C_5 + C_4 + C_5 + C_5 + C_5 + C_4 + C_5 + C_5$

 R^3 , $R^5 = -OCH_3$; $R^4 = H$

55

Y-17:
$$R^1 = - CH_3$$
; $R^2 = - N - CH_2$
 $R^3 = C1$; $R^4 = H$; $R^5 = - COOC_{12}H_{25}$

$$R^3 = C1; R^4, R^5 = -OCH_3$$

Y-19:
$$R^1 = - OC_{16}H_{33}$$
; $R^2 = - N$

$$R^3 = -OCH_3$$
; $R^4 = H$; $R^5 = -SO_2N(CH_3)_2$

$$Y-20: R^1 = - OCH_3;$$

$$R^{2} = -N ;$$

$$CO_{2}-CH_{2}-CH(CH_{3})_{2}$$

$$R_5 = -NHCO(CH_2)_3O$$
 $C_5H_{11}-t$
 $C_5H_{11}-t$

Y-21:
$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3

5

20

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich 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 farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler), und die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in abspaltbaren Rest enthalten, bei Kupplungsstelle einen der rbentwickleroxidationsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder, nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z.B. DE-A-27 03 145, DE-A-28 55 697, DE-A-31 05 026, DE-A-33 19 428), 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.

Da bei den DIR-, DAR- bzw. FAR-Kupplern hauptsächlich die Wirksamkeit des bei der Kupplung freigesetzten Restes erwünscht ist und es weniger auf die farbbildenden Eigenschaften dieser Kuppler ankommt, kommen auch solche DIR-, DAR- bzw. FAR-Kuppler in Frage, die bei der Kupplung im wesentlichen farblose Produkte ergeben (DE-A-15 47 640).

Der abspaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten Kupplungsprodukte erhalten werden, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen (US-A-4 420 556).

Erfindungsgemäß enthält das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial zusätzlich mindestens einen DIR-Kuppler der Formel I, wobei dieser Kuppler nicht nur in der Gelbschicht, sondern auch in der Purpurschicht und/oder auch in der Blaugrünschicht sowie auch in einer zu einer der genannten Schichten benachbarten nicht lichtempfindlichen Schicht enthalten sein kann.

Über die genannten Bestandteile hinaus kann das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung weitere Zusätze enthalten, zum Beispiel Antioxidantien, farbstoffstabilisierende Mittel und Mittel zur Beeinflussung der mechanischen und elektrostatischen Eigenschaften. Um die nachteilige Einwirkung von UV-Licht auf die mit dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial hergestellten Farbbilder zu vermindern oder zu vermeiden, ist es vorteilhaft, in einer oder mehreren der in dem Aufzeichnungsmaterial enthaltenen Schichten, vorzugsweise in einer der oberen Schichten, UVabsorbierende Verbindungen zu verwenden. Geeignete UV-Absorber sind beispielsweise in US-A-3 253 921, DE-C-2 036 719 und EP-A-0 057 160 beschrieben.

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

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

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des heterocyclischen Ethylenimins und des Acryloyltyps. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem Verfahren der DE-A-22 18 009 zu härten, um farbfotografische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung geeignet sind. Ferner ist es möglich, die fotografischen Schichten mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ.

Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus den DE-A-24 39 551, DE-A-22 25 230, DE-A-23 17 672 und aus der oben angegebenen Research Disclosure 17 643, Abschnitt XI bekannt.

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

Zur Herstellung farbfotografischer Bilder wird das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial mit einer Farbentwicklerverbindung entwickelt. Als Farbentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit haben, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethinfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklerverbindungen sind aromatische mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine, wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-hydroxyethyl-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-ethyl-N-methyl-p-phenylendiamin).

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

Nach der Farbentwicklung wird das Material üblicherweise gebleicht und fixiert. Bleichung und Fixierung können getrennt voneinander oder auch zusammen durchgeführt werden. Als Bleichmittel können die üblichen Verbindungen verwendet werden, z.B. Fe³ -Salze und Fe³ -Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren insbesondere z.B. Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

Beispiel 1

1,33 g TKP

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Colornegativfarbentwicklung wurde hergestellt (Schichtaufbau 1 A - Vergleich), indem auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g AgNO₃ mit 0,1 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

Schichtaufbau 1 A (Vergleich)

Schicht 1 (Antihaloschicht) 35 schwarzes kolloidales Silbersol mit 0,2 g Ag 1,2 g Gelatine 0,10 g UV-Absorber UV-1 40 0,20 g UV-Absorber UV-2 0,02 g Trikresylphosphat (TKP) 0,03 g Dibutylphthalat (DBP) Schicht 2 (Mikrat-Zwischenschicht) Mikrat-Silberbromidiodidemulsion (0,5 mol-% lodid; mittlerer Korndurchmesser 0,07 µm) aus 0,25 g AgNO₃, mit 1,0 g Gelatine Schicht 3 (rotsensibilisierte Schicht, mittelempfindlich) rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4,0 mol-% lodid; mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm) aus 5,35 g AgNO₃, mit 3,75 g Gelatine 55 1,33 g Cyankuppler C-19 0,05 g Rotmaske RM-1 0.118 g DIR-Kuppler DIR-A

```
0,236 g DBP
          Schicht 4 (Zwischenschicht
    aus 1,43 g Gelatine
    0,74 g Scavenger SC-1
          Schicht 5 (grünsensibilisierte Schicht, mittelempfindlich)
    grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion
    (4,0 mol-% lodid;
    mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm)
    aus 3,10 g AgNO<sub>3</sub>, mit
10 2,33 g Gelatine
    0,775 g Magentakuppler M-12
    0,050 g Gelbmaske YM-1
    0,068 g DIR-Kuppler DIR-A
    0,775 g TKP
15 0,136 g DBP
           Schicht 6 (Zwischenschicht)
    aus 1,43 g Gelatine
    0,74 g Scavenger SC-1
           Schicht 7 (Gelbfilterschicht)
    gelbes kolloidales Silbersol mit
    0,09 g Ag,
    0,34 g Gelatine
           Schicht 8 (blauempfindliche Schicht, mittelempfindlich),
    blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion
    (4,0 mol-% lodid;
    mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm)
    aus 3,46 g AgNO<sub>3</sub>, mit
    1,73 g Gelatine
    1,25 g Gelbkuppler Y-20
30 0,076 g DIR-Kuppler DIR-A
    1,25 g TKP
    0,152 g DBP
           Schicht 9 (Zwischenschicht)
    aus 1,43 g Gelatine
35 0,74 g Scavenger SC-1
           Schicht 10 (Schutz- und Härtungsschicht)
    aus 0,68 g Gelatine
    0,73 g Härtungsmittel (CAS Reg. No. 65411-60-1)
    0,50 g Formaldehydfänger FF
        In Beispiel 1 werden außer den bereits erwähnten Kupplern folgende Verbindungen verwendet:
```

55

50

UV-Absorber UV-1

Gewichtsverhältnis: x:y = 7:3

UV-Absorber UV-2

$$c_2H_5$$
 N-CH=CH-CH=C so_2

Rotmaske RM-1

OH $CONH-(CH_2)_4-O$ $C_5H_{11}-t$ OH $C_5H_{11}-t$ OH $C_5H_{11}-t$ OH $C_5H_{11}-t$ OH $C_5H_{11}-t$ OH $C_5H_{11}-t$

40

5

10

15

20

45

50

Gelbmaske YM-1

C1 N=N $C_{3}H_{7}-i$ $C_{13}H_{27}-CO-NH$ $C_{13}H_{7}-i$ $C_{13}H_{27}-i$ $C_{13}H_{27}-i$

Scavenger SC-1

Formaldehydfänger FF

Als Netzmittel ist in allen Schichten Na-perfluorbutansulfonat eingesetzt. In Schichtaufbau 1A verwendeter DIR-Kuppler:

Weitere Schichtaufbauten 1B bis 1F wurden entsprechend hergestellt, die sich von Schichtaufbau 1A ausschließlich durch den in den Schichten 3, 5 und 8 in äquivalenter Menge verwendeten DIR-Kuppler unterscheiden.

Die Entwicklung wurde nach Aufbelichtung eines Graukeils durchgeführt wie in "The British Journal of Photography", 1974, Seiten 597 und 598 beschrieben.

Die Ergebnisse nach Verarbeitung sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Interimageeffekte IIE berechnen sich wie folgt:

$$IIE_{bg} = \frac{v_{rot} - v_{w}}{v_{w}} ; IIE_{pp} = \frac{v_{grün} - v_{w}}{v_{w}}$$

Dabei bedeutet:

γ_{rot} Gradation bei selektiver Belichtung mit rotem Licht

 $\gamma_{gr\ddot{u}n}$ Gradation bei selektiver Belichtung mit grünem Licht

 γ_w Gradation bei Belichtung mit weißem Licht

Der in Tabelle 1 angegebene Kanteneffekt KE ist die Differenz zwischen Mikro- und Makrodichte bei Makrodichte = 1, wie beschrieben in James, The Theory of the Photographic Process, 4th Edition, Macmillan Publishing Co., Inc. 1977, Seite 611. Dabei bedeutet:

KE_{bq} KE in der rotsensibilisierten Schicht

KEpp KE in der grünsensibilisierten Schicht

Tabelle 1

45

50

55

40

20

25

Schichtaufbau	DIR-Kuppler	IIE _{pp}	IIE_{bg}	KE _{pp}	KE _{bg}
1A	DIR-A	37	40	0,49	0,62
1B	DIR-6	75	45	0,80	1,15
1C	DIR-12	76	65	1)	1)
1D	DIR-21	76	49	0,80	0,85
1E	DIR-22	63	35	0,63	0,58
1F	DIR-23	133	62	1)	1)

1) Wert oberhalb der Meßgrenze

Ansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und einem dieser zugeordneten DIR-Kuppler, der an die Kupplungsstelle eines Kupplers

gebunden einen abspaltbaren monocyclischen Triazolylrest trägt, dadurch gekennzeichnet, daß der Kuppler der folgenden Formel entspricht

A-(TIME)_n-Z

worin bedeuten

A den Rest eines Kupplers, der unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung mit dem Oxidationsprodukt eines Silberhalogenidentwicklungsmittels kuppelt und dabei den Rest der Formel

 $-(TIME)_n-Z$

freisetzt;

TIME ein Bindeglied, das bei Reaktion des Kupplers mit dem Oxidationsprodukt eines Silberhalogenidentwicklungsmittels zusammen mit dem daran gebundenen Rest Z (einem Triazolring) freigesetzt wird und seinerseits unter den Entwicklungsbedingungen den Rest Z verzögert freisetzt;

n 0 oder 1:

15

20

30

35

40

45

50

55

Z einen Triazolrest einer der Formeln

R1 Alkylthio;

R² H, Alkyl, Alkylthio, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe, wobei mindestens einer der Reste R¹ und R² im Abstand von 2 bis 4 Atomen vom Triazolring eine in wäßrigem Alkali verseifbare Gruppe -CO-OR³, -O-CO-OR³ oder -O-CO-R³ enthält;

25 R³ Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl.