



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 415 056 A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90113825.5**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **G03C 7/305, //C07D285/24**

22 Anmeldetag: **19.07.90**

30 Priorität: **01.08.89 DE 3925438**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**06.03.91 Patentblatt 91/10**

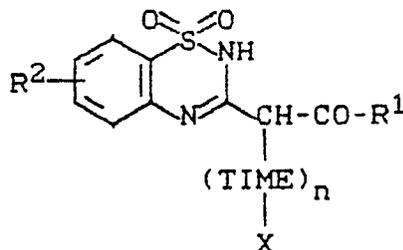
**W-5090 Leverkusen 1(DE)**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB**

72 Erfinder: **Bergthaller, Peter, Dr.**  
**Leuchter Gemark 5a**  
**W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)**  
Erfinder: **Krüger, Thomas, Dr.**  
**Friedrich-Engels-Strasse 18**  
**W-5090 Leverkusen 1(DE)**  
Erfinder: **Stolzenburg, Rudolf**  
**Weissenstein 94**  
**W-4018 Langenfeld(DE)**  
Erfinder: **Hübner, Dirk Dr.**  
**Am Krausen Baum 13**  
**W-5000 Köln 80(DE)**

54 **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Kuppler, der eine fotografisch wirksame Verbindung freisetzt.**

57 Bei Verwendung von DIR-Kupplern der Formel I in farbfotografischen Silberhalogenidmaterialien werden hohe Kanteneffekte und Interimageeffekte erzielt.



In Formel I bedeuten:

R<sup>1</sup> Alkyl, beispielsweise -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t, Aryl, beispielsweise p-Alkoxyphenyl -NH-Aryl oder -NH-NH-R<sup>3</sup>;

R<sup>2</sup> H, Halogen, z.B. Chlor, Alkoxy, Alkylthio oder -NH-R<sup>4</sup>;

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> Acyl;

X den Rest einer fotografisch wirksamen Verbindung mit einem monocyclischen 1,2,3- oder 1,2,4-Triazolring;

TIME ein Bindeglied;

n 0 oder 1.

EP 0 415 056 A2

**FARBFOTOGRAFISCHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL MIT EINEM KUPPLER, DER EINE FOTOGRAFISCH WIRKSAME VERBINDUNG FREISETZT**

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Kuppler enthält, der bei Farbentwicklung eine fotografisch wirksame Gruppe, z.B. 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 Inhibitorrestes mit dem Oxidationsprodukt eines Farbwirkers 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 den diffusionsfähigen, fotografisch wirksamen Verbindungen, die bei der Entwicklung freigesetzt werden, kann es sich aber beispielsweise auch um einen Farbstoff, einen Kuppler, ein Härtungsmittel, ein Silberhalogenidlösungsmittel, ein Verschleierungsmittel, einen Entwicklungsbeschleuniger, eine Entwicklerverbindung, einen Bleichinhibitor, einen Bleichbeschleuniger, ein Beizmittel oder einen Sensibilisator handeln.

Bei freigesetzten Entwicklungsinhibitoren handelt es sich in der Regel um heterocyclische Mercaptoverbindungen oder um Triazole oder Benzotriazole. 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, *Photographic Science and Engineering* 13, 74 (1969).

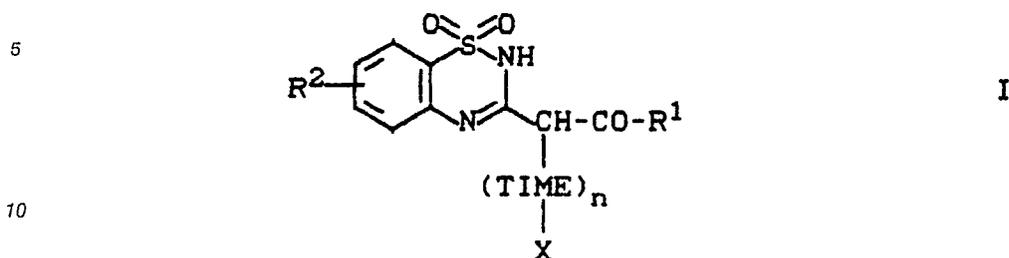
Die farblos kuppelnden DIR-Verbindungen haben vor den farbig kuppelnden DIR-Kupplern den Vorteil, daß sie universell einsetzbar sind, so daß die gleiche Verbindung ohne Rücksicht auf die zu erzeugende Farbe in allen lichtempfindlichen Schichten eines farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials verwendet 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 zurückzuführende Farbnebensicht 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 zuzuordnen waren.

Es ist normalerweise wichtig, daß die fotografisch wirksame Verbindung bei Entwicklung rasch aus dem Kuppler freigesetzt wird, und zwar insbesondere dann, wenn die fotografisch wirksame Verbindung den weiteren Verlauf der Entwicklung beeinflussen soll. Es ist daher sehr erwünscht, wenn die betreffenden Kuppler sehr aktiv sind. Hierbei kommt neben der an die Kupplungsstelle des Kupplers gebundenen Gruppe der fotografisch wirksamen Verbindung als sogenannte Fluchtgruppe auch der Struktur des Kupplers besondere Bedeutung zu. DIR-Kuppler, die von  $\alpha$ -heterocyclisch substituierten Acetamiden abgeleitet sind, sind aus JP-A-52 082 423 bekannt. In EP-A-O 287 833 sind Chinazonacetanilid-DIR-Kuppler beschrieben, die äußerst vorteilhafte Eigenschaften aufweisen.

Ziel der Erfindung ist es, unter Beibehaltung der guten Eigenschaften der Chinazonacetanilide (gutes Wirkungsniveau, hohe Stabilität, gute Zugänglichkeit) Verbesserungen in der Allgemeinlöslichkeit und in der Alkalilöslichkeit zu erzielen. Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch Austausch der Carbonylgruppe des Chinazonringes gegen eine Sulfongruppe (Benzosulfondiazinring) unter Beibehaltung der anderen Strukturelemente DIR-Kuppler erhalten werden, deren pK-Werte um 2,5 bis 3 Einheiten tiefer liegen als die der vergleichbaren Chinazonacetanilide.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und einem dieser zugeordneten Kuppler, der eine fotogra-

fisch wirksame Verbindung freizusetzen vermag, dadurch gekennzeichnet, daß der Kuppler der folgenden Formel I entspricht



worin bedeuten:

15 R<sup>1</sup> Alkyl, beispielsweise -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t, Aryl, beispielsweise p-Alkoxyphenyl -NH-Aryl oder -NH-NH-R<sup>3</sup>;

R<sup>2</sup> H, Halogen, z.B. Chlor, Alkoxy, Alkylthio oder -NH-R<sup>4</sup>;

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> Acyl;

X den Rest einer fotografisch wirksamen Verbindung mit einem monocyclischen 1,2,3- oder 1,2,4-Triazolring;

20 TIME ein Bindeglied, das bei Reaktion des Kupplers mit dem Oxidationsprodukt eines Farbentwicklers zusammen mit dem daran gebundenen Rest X freigesetzt wird und seinerseits unter den Entwicklungsbedingungen den Rest X als fotografisch wirksame Verbindung freisetzt;

n 0 oder 1.

25 Ein in Formel I durch R<sup>1</sup> dargestellter Alkylrest ist geradkettig oder verzweigt, substituiert oder unsubstituiert und enthält 1-20 C-Atome; Methyl, Ethyl, Butyl, Hexyl, Dodecyl und insbesondere -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t sind Beispiele hierfür.

Ein in Formel I durch R<sup>1</sup> dargestellter oder in R<sup>1</sup> enthaltener Arylrest ist insbesondere Phenyl oder eine beispielsweise mit Halogen, Alkyl, Alkoxy, Acylamino oder Sulfamoyl substituierte Phenylgruppe, z.B. p-Alkoxyphenyl, o-Alkoxyphenyl, 2-Chlor-5-acylaminophenyl, 2-Hexadecyloxy-5-(N-methyl)-sulfamoyl.

30 Ein in Formel I durch R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> dargestellter Acylrest kann sich ableiten von einer aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure oder Sulfonsäure, von einer Carbaminsäure oder Sulfaminsäure oder von einem Kohlensäurehalbester. Bevorzugt sind von aliphatischen Carbonsäuren abgeleitete Acylreste, z.B. Alkylcarbonyl.

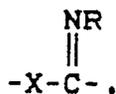
35 Ein in Formel I durch TIME dargestelltes Bindeglied ist eine Gruppe, die nach Abspaltung aus der Kupplungsstelle des Kupplers bei dessen Kupplung mit dem Oxidationsprodukt des Silberhalogenidentwicklungsmittels befähigt ist, in einer Folgereaktion einen daran gebundenen fotografisch wirksamen Rest,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

40 spielsweise eine



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

55



5 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-O 127 063). Die Gruppe TIME kann auch eine Gruppe sein, die nach Abspaltung aus der Kupplungsstelle des Kupplers selbst eine Kupplungsreaktion oder eine Redoxreaktion eingehen kann und als Folge einer solchen Reaktion die an sie gebundene Gruppe X freisetzt.

10 Bei der abspaltbaren Gruppe X handelt es sich um den Rest einer fotografisch wirksamen Verbindung, die über ein Stickstoffatom eines 1,2,3- oder 1,2,4-Triazolringes an die Kupplungsstelle des Kupplers oder an das Zeitsteuerglied TIME gebunden ist. Eine solche Gruppe X entspricht beispielsweise der Formel

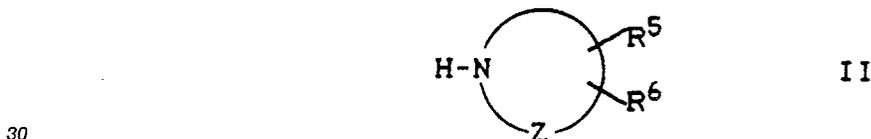


20 worin bedeuten:

Z den Rest zur Vervollständigung eines 1,2,3- oder 1,2,4-Triazolringes;

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> H, Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, Alkoxy, -S-R<sup>7</sup>, Amino, Acylamino, eine Carbonsäureestergruppe oder -CO-NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>,

25 wobei gilt, daß wenigstens einer der Reste R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> eine Gruppe mit fotografischer Wirksamkeit darstellt oder daß die Verbindung der Formel II



nach Freisetzung als Ganzes eine fotografisch wirksame Verbindung ist, insbesondere ein Silberhalogenid-entwicklungsinhibitor ist;

35 R<sup>7</sup> Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Aryl;

R<sup>8</sup> Alkyl, Aralkyl oder Aryl;

R<sup>9</sup> H, einen Rest wie R<sup>8</sup> oder R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> zusammen den Rest zur Vervollständigung einer cyclischen Aminogruppe.

40 Ein in Formel II durch R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> oder R<sup>9</sup> dargestellter Alkylrest kann geradkettig oder verzweigt sein und bis zu 10 C-Atomen enthalten; Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl. Die Alkylreste können substituiert sein, z.B. durch Hydroxyl, Alkoxy, Alkylthio, Acylamino oder eine cyclische Imidgruppe.

45 Ein durch R<sup>7</sup> dargestellter Cycloalkylrest ist beispielsweise Cyclohexyl; ein Aralkylrest (R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>) ist beispielsweise Benzyl; ein Alkenylrest ist beispielsweise Allyl oder 2-Butenyl; ein Alkynylrest ist beispielsweise Propinyl.

Eine cyclische Aminogruppe (R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>) ist beispielsweise eine Piperidino- oder Morpholinogruppe.

Eine cyclische Imidogruppe ist beispielsweise eine Succinimidogruppe, Maleinimidogruppe, Phthalimidogruppe, Hexahydrophthalimidogruppe oder eine Gruppe der Formel



55 worin

Y den zur Vervollständigung eines carbocyclischen oder heterocyclischen, gegebenenfalls substituierten Ringes erforderlichen Rest bedeutet.

Eine durch R<sup>5</sup> oder R<sup>6</sup> dargestellte heterocyclische Gruppe ist beispielsweise eine Furyl-, Thiazolyl-

oder 1,2,4-Triazolylgruppe. Eine solche heterocyclische Gruppe kann weitere Substituenten tragen, z.B. Alkyl, Alkoxy, Alkylthio (-S-R<sup>7</sup>).

Bei besonders bevorzugten Kupplern der vorliegenden Erfindung bedeuten R<sup>5</sup> Alkylthio und R<sup>6</sup> H, Alkyl, Alkylthio, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> im Abstand von 2 bis 4 Atomen vom Triazolring eine im wäßrigen Alkali verseifbare Gruppe enthält, vgl. deutsche Patentanmeldung P 39 18 394.7.

Die erfindungsgemäßen DIR-Kuppler aus der Reihe der Benzo-1,2,4-sulfondiazin-3-essigsäureanilide sind ausgezeichnet in Estern und Alkoholen löslich, so daß ihre Einbringung in fotografische Schichten keinerlei Schwierigkeiten bereitet und keine Einschränkungen in der Wahl des Kupplerlösungsmittels bedeutet.

Dasselbe gilt auch für die anderen DIR-Kupplertypen gemäß der allgemeinen Formel I, in der die Funktion (-CO-R<sup>1</sup>) einem Keton oder einem Diacylhydrazin entspricht.

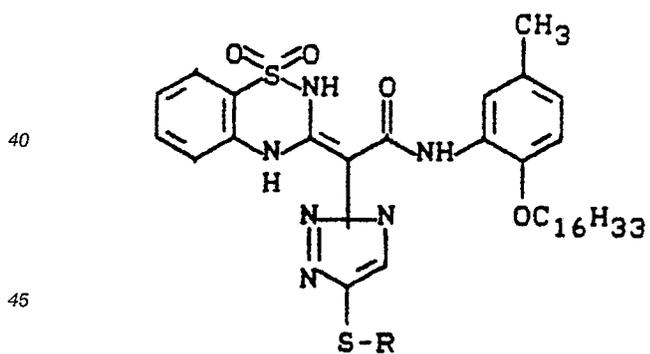
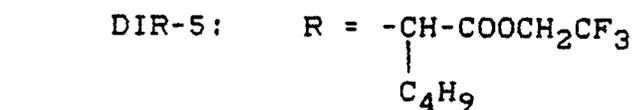
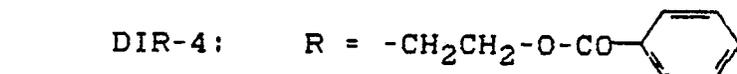
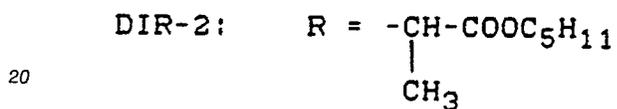
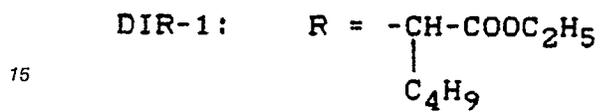
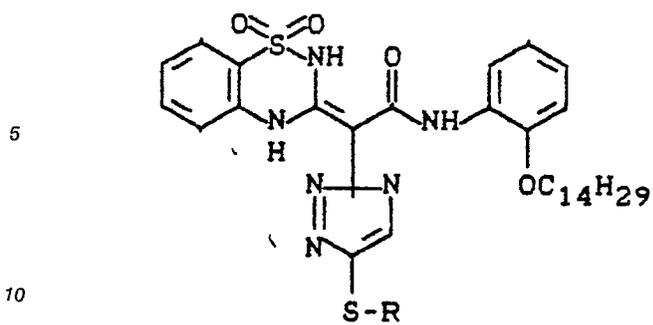
Die neuen DIR-Kuppler kuppeln oberhalb pH = 8,5 weitgehend unabhängig vom pH-Wert des Entwicklers. Ein mit ihnen aufgebautes Material ist in den sensitometrischen Eigenschaften gegen Schwankungen im Alkaligehalt des Entwicklers weniger anfällig als ein mit herkömmlichen DIR-Kupplern aufgebautes Material.

Die Kupplungsfarbe der aus den neuen DIR-Kupplern gebildeten chromogenen Farbstoffe liegt im Bereich orange bis scharlachrot, sie trägt daher zur Bildinformation des Negativs vergleichsweise wenig bei.

Die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kuppler sind vermutlich nicht zuletzt auch darauf zurückzuführen 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 sich bei der Entwicklung des Silberhalogenids abspielenden Vorgänge zu beeinflussen. Die die Wirksamkeit der fotografisch wirksamen Verbindung bestimmenden Gruppen kommen hierbei offenbar in besonders günstigen Kontakt mit der Oberfläche des Silberhalogenidkorns. Es ist daher erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die fotografisch wirksame Verbindung eine solche ist, die die Entwicklung des Silberhalogenids beeinflußt, z.B. ein Entwicklungsbeschleuniger, ein Verschleierungsmittel, ein Bleichbeschleuniger oder besonders bevorzugt ein Entwicklungsinhibitor. Namentlich im letzteren Fall ist es dabei weiter bevorzugt, wenn von den Resten R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> mindestens einer für -S-R<sup>7</sup> steht und mindestens einer eine verseifbare Gruppe enthält.

Die erfindungsgemäßen Kuppler können, da sie sehr aktiv sind, in vergleichsweise geringen Konzentrationen verwendet werden. Dies erleichtert ihren Einsatz auch in solchen Schichten des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials, in denen hauptsächlich Purpur- oder Blaugrünfarbstoffe erzeugt werden, ohne daß das jeweilige Farbbild durch eine unerwünschte Nebendichte wesentlich beeinträchtigt wird.

Im Sinne der Erfindung besonders brauchbare DIR-Kuppler sind beispielsweise folgende:



55

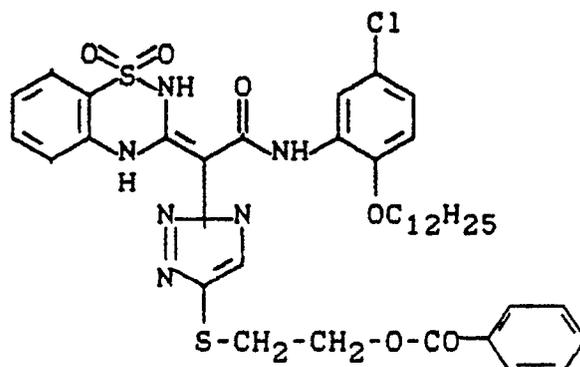
DIR-7: R = -CH-COOC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

5 DIR-8: R = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CO-

10 DIR-9:

15

20

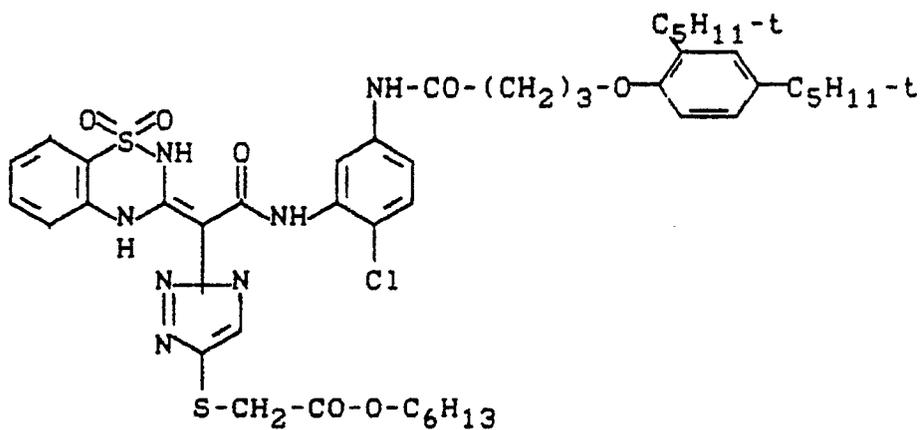


25

DIR-10

30

35

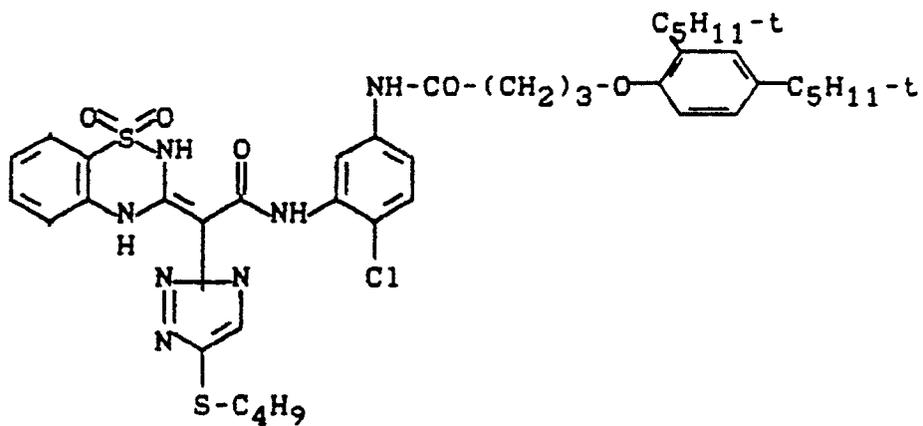


40

DIR-11

45

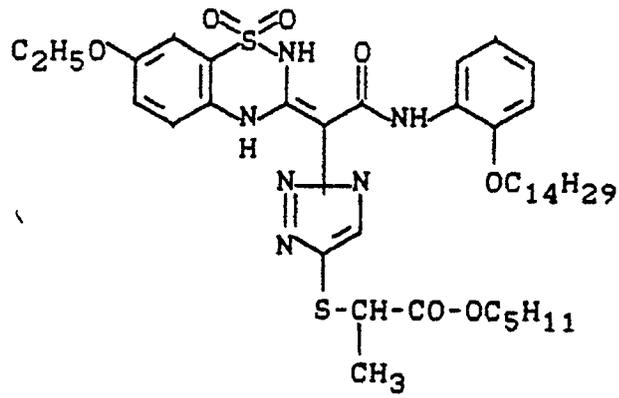
50



55

DIR-12

5

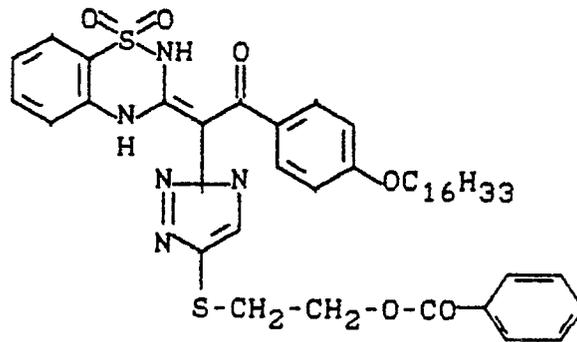


10

15

DIR-13

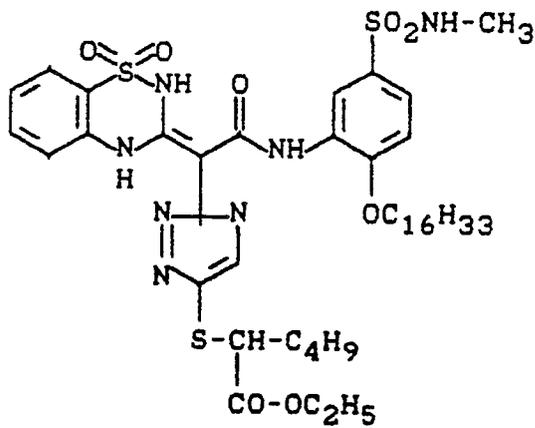
20



25

DIR-14

30



35

40

45

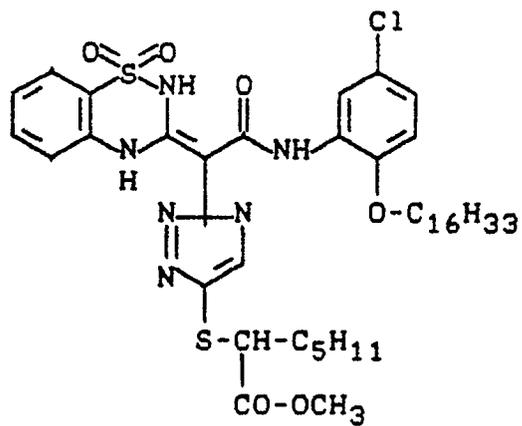
50

55

DIR-15

5

10

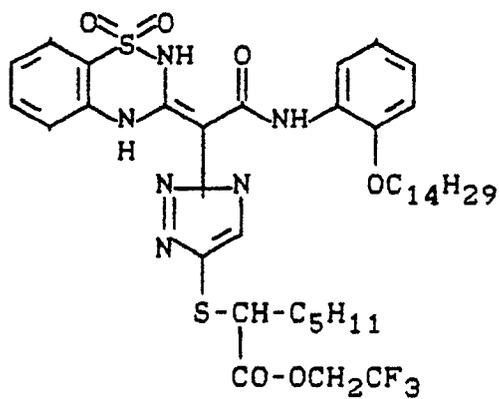


15

DIR-16

20

25

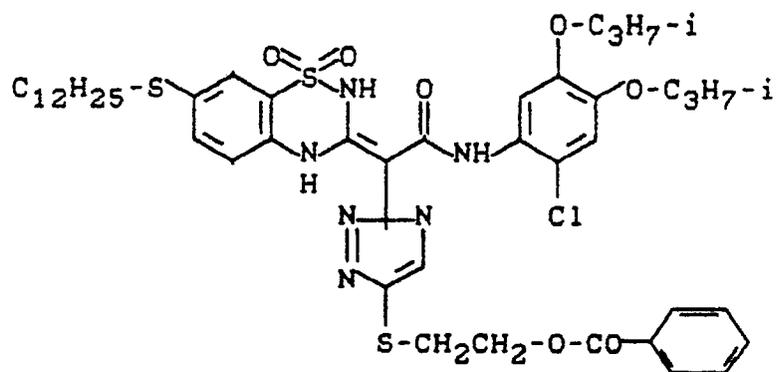


30

DIR-17

35

40

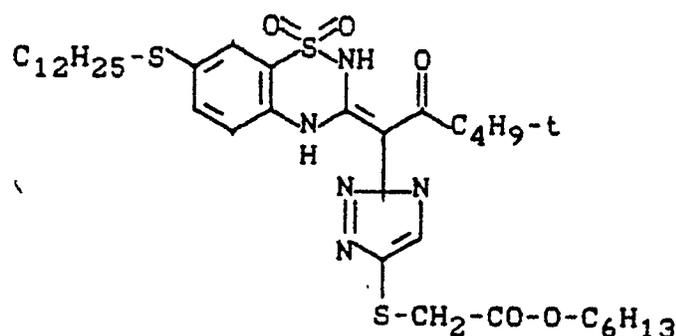


45

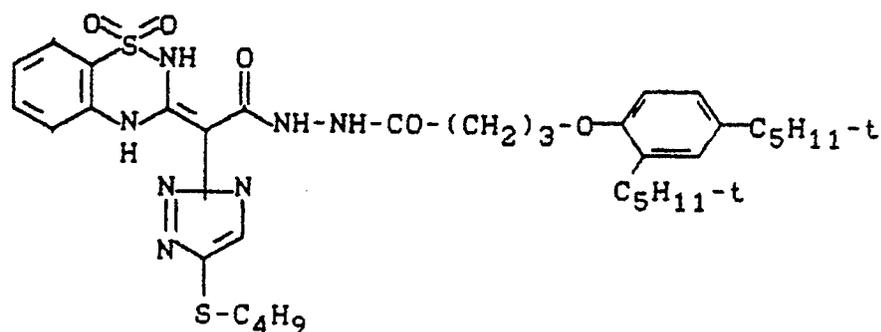
50

55

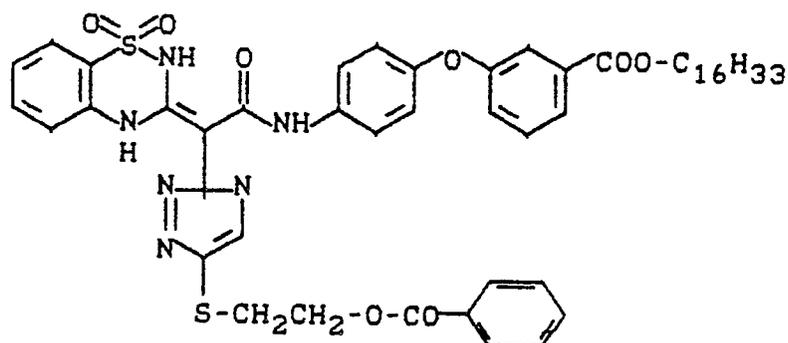
DIR-18



DIR-19



DIR-20



Die Synthese der DIR-Kuppler erfolgt auf im wesentlichen bekanntem Weg nach bekannten Verfahren.

Ausgangsmaterial sind die 2-Aminobenzolsulfonamide, die ihrerseits entweder über 2-Amino- oder 2-Acylaminobenzolsulfonchloride oder durch Hydrierung von 2-Nitrobenzolsulfonamiden bequem zugänglich sind. Substituenten können im 2-Aminobenzolsulfonamid entweder von vornherein vorhanden sein oder durch elektrophile Substitution eingeführt werden. So kann z.B. die Alkylthiogruppe von 2-Amino-5-alkylthiobenzolsulfonamiden durch die Sequenz Rhodanierung, alkalische Hydrolyse, Alkylierung eingeführt werden, eine Acylaminogruppe durch Nitrierung, Reduktion und Acylierung.

Die Keton-, Anilid- oder Acylhydrazidfunktion wird über den zweiten Baustein, der von einem Acylessigester oder einem Malonester abgeleitet ist, eingeführt.

3-Pivaloylmethyl-benzo-1,2,4-sulfon-diazine werden z.B. bevorzugt durch basenkatalysierte Kondensation von Pivaloylessigester mit 2-Aminobenzolsulfonamiden hergestellt, Benzo-1,2,4-sulfondiazin-3-acetanilide entweder durch Umsetzung eines Maloniminoetheranilids mit einem 2-Aminobenzolsulfonamid oder zweistufig durch Umsetzung eines Maloniminoetheresters mit einem 2-Aminobenzolsulfonamid und nachträgliche Aminolyse des gebildeten Benzo-1,2,4-sulfondiazin-3-essigesters.

Die Einführung des als Inhibitor wirksamen 1,2,3-Triazols erfolgt ebenfalls bevorzugt auf konventionelle Weise durch Halogenierung, bevorzugt Bromierung, und nachfolgende nukleophile Substitution, bevorzugt unter aprotischen Bedingungen. Die entsprechenden Synthesestufen laufen durchweg über gut charakterisierte und stabile Verbindungen und in guten Ausbeuten.

#### Synthesebeispiele

1. Benzo-1,2,4-thiadiazin-1,1-dioxid-3-essigsäureethylester (3.1.)

Man erhitzt 20 g Malonsäurediethylesterimidhydrochlorid und 17 g 2-Aminobenzolsulfonamid in 150 ml Ethanol 45 min unter Rückfluß und trägt auf 300 g Eis aus. Man erhält nach Absaugen und Kristallisation  
5 aus Ethanol 12 g weiße Nadeln mit dem Schmelzpunkt 130-135 ° C.

2. Benzo-1,2,4-thiadiazin-1,1-dioxid-3-essigsäure-[2-tetradecyloxy)-anilid (3.2.)

10 Man erhitzt 10 g der unter 3.1. erhaltenen Verbindung und 11 g 2-Tetradecyloxyanilin in 50 ml ortho-Dichlorbenzol 2 h auf 180 ° C, kühlt auf 70 ° C und trägt auf 100 ml Methanol aus. Man erhält nach Absaugen und Trocknung an der Luft 13 g schwach gelbliches Pulver mit dem Schmelzpunkt 117-119 ° C.

15 3. Benzo-1,2,4-thiadiazin-1,1-dioxid-3-bromessigsäure-(2-tetradecyloxy)-anilid (3.3.)

Man tropft zu einer Suspension von 10 g der unter 3.2. erhaltenen Verbindung in 100 ml Essigsäure bei Raumtemperatur 3,4 g Brom in 10 ml Essigsäure. Nach 30 min gibt man 3 g Natriumacetat zu und trägt 100 g Eis ein. Man dekantiert vom ausgefallenen Produkt ab und verrührt dieses mit 30 ml Methanol.

20 Man erhält nach Trocknung an der Luft fast weißes Pulver mit dem Zersetzungsschmelzpunkt 138-140 ° C. Ausbeute: 9,5 g.

4. Verbindung DIR-4

25

6 g des unter 3.3. erhaltenen bromierten Kupplers und 2,6 g 4-(2-Benzoyloxy)-ethylthio-1,2,3-triazol, hergestellt durch Umsetzung von Na-4-mercapto-1,2,3-triazol mit 2-Chlorethylbenzoat, werden in 30 ml Dimethylacetamid bei Raumtemperatur unter Zusatz von 4 g Kaliumcarbonat 2 h gerührt. Man trägt anschließend auf 100 g Eis und 5 ml Essigsäure aus, wartet etwa 3 h bis Kristallisation eingesetzt hat,  
30 dekantiert, wäscht 2 x mit je 100 ml Wasser und digeriert mit 10 ml Isopropanol.

Man erhält 3,8 g Verbindung 3 mit einem Schmelzpunkt von 150 ° C (Zers.)

Dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Laufmittel: Toluol-Ethylacetat) lassen sich nach Besprühen mit Farbentwickler CD3 und alkalischer Persulfatlösung 2 orangefarbig kuppelnde Isomere erkennen.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung eignen sich für die Verwendung als DIR-Kuppler in  
35 farbfotografischen, insbesondere mehrschichtigen Aufzeichnungsmaterialien. Da es sich im wesentlichen um Gelbkuppler handelt, werden sie bevorzugt in oder zugeordnet zu einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht 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  
40 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. Kuppler, die nur wenig Farbe bei der  
45 Entwicklung ergeben, können wahlweise einer blauempfindlichen, einer grünempfindlichen oder einer rottempfindlichen Schicht oder auch mehreren dieser Schichten zugeordnet werden, ohne daß eine Farbverfälschung zu befürchten ist.

Bei der Herstellung des lichtempfindlichen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials können die diffusionsfesten DIR-Kuppler der vorliegenden Erfindung gegebenenfalls zusammen mit anderen Kupplern in  
50 bekannter Weise in die Gießlösung der Silberhalogenid emulsionsschichten oder anderer Kolloidschichten eingearbeitet werden. Beispielsweise können öllösliche oder hydrophobe Kuppler vorzugsweise aus einer Lösung in einem geeigneten Kupplerlösungsmittel (Ölbildner) gegebenenfalls in Anwesenheit eines Netz- oder Dispergiermittels zu einer hydrophilen Kolloidlösung zugefügt werden. Die hydrophile Gießlösung kann selbstverständlich neben dem Bindemittel andere übliche Zusätze enthalten. Die Lösung des Kupplers  
55 braucht nicht direkt in die Gießlösung für die Silberhalogenidemulsionsschicht oder eine andere wasser-durchlässige 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 Bindemittel. Als Bindemittel für die fotografischen Schichten wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt werden.

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

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

Jede der genannten lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder in bekannter Weise, z.B. bei der sogenannten Doppelschichtanordnung, auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Üblicherweise sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet. Es sind aber auch andere Anordnungen denkbar. Zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit ist in der Regel eine nicht lichtempfindliche Zwischenschicht angeordnet, die Mittel zur Unterbindung der Fehldiffusion von Entwickleroxidationsprodukten enthalten kann. Falls mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, können diese einander unmittelbar benachbart sein oder so angeordnet sein, daß sich zwischen ihnen eine lichtempfindliche Schicht mit anderer Spektralempfindlichkeit befindet (DE-A-1 958 709, DE-A-25 30 645, DE-A-26 22 922).

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

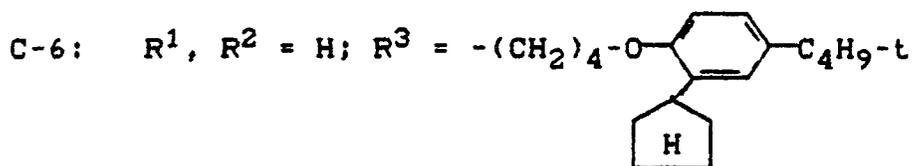
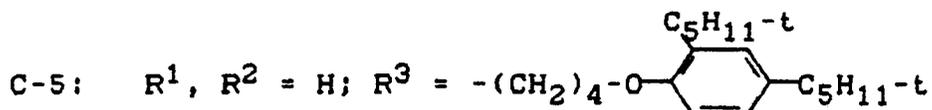
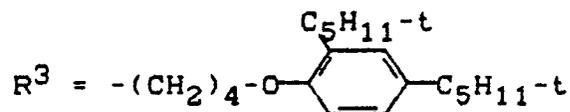
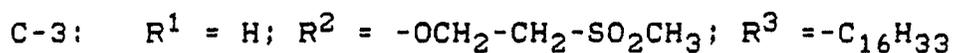
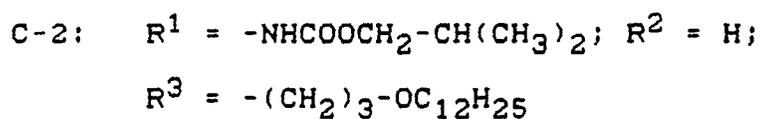
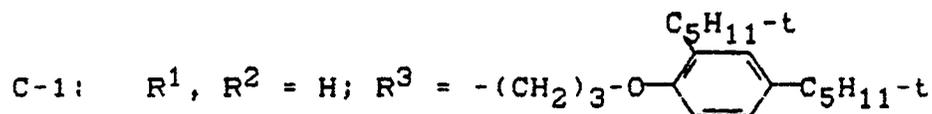
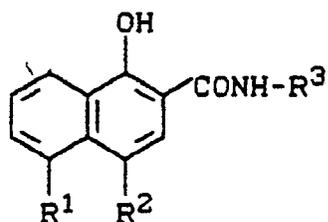
Unter räumlicher Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß der Farbkuppler sich in einer solchen räumlichen Beziehung zu der Silberhalogenidemulsionsschicht befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild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

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

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

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.

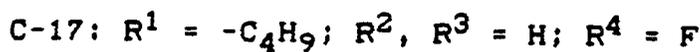
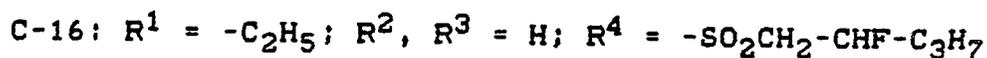
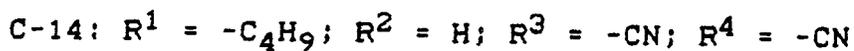
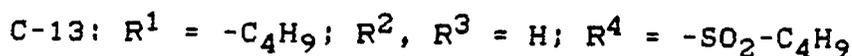
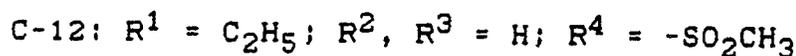
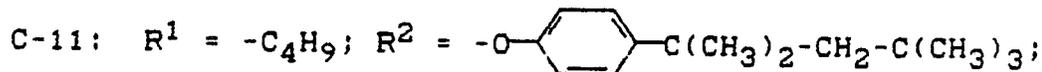
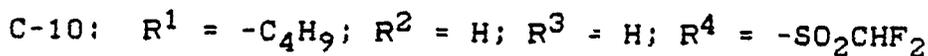
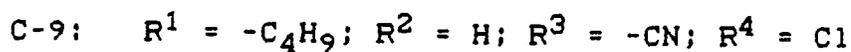
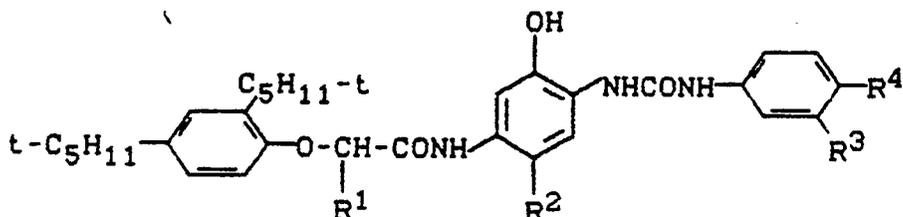
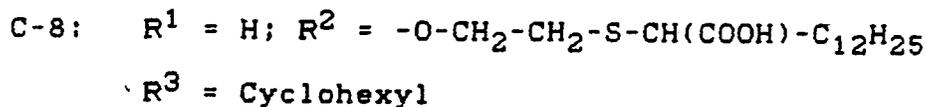
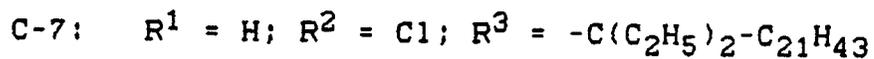
Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder  $\alpha$ -Naphtholtyp; geeignete Beispiele hierfür sind



45

50

55

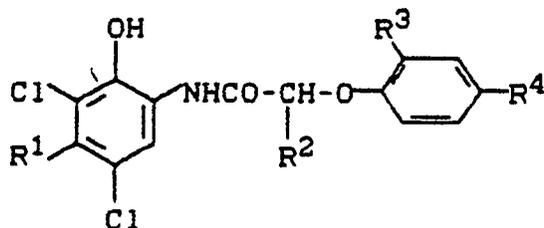


C-18:  $R^1 = -C_4H_9$ ;  $R^2, R^3 = H$ ;  $R^4 = -SO_2CH_3$

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

5

10



15

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

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

20

C-22:  $R^1, R^2 = -C_2H_5$ ;  $R^3, R^4 = -C_5H_{11}-t$

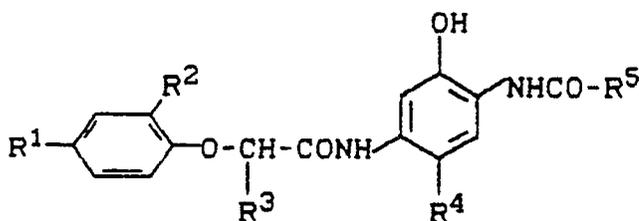
25

C-23:  $R^1 = -C_2H_5$ ;  $R^2 = -C_4H_9$ ;  $R^3, R^4 = -C_5H_{11}-t$

C-24:  $R^1 = -C_2H_5$ ;  $R^2 = -C_4H_9$ ;  $R^3, R^4 = C_4H_9-t$

30

35



40

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

45

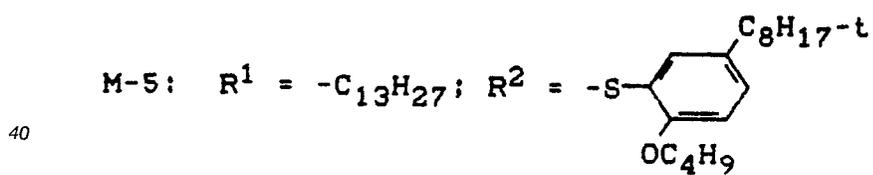
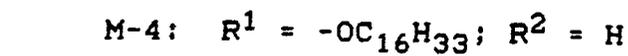
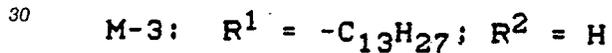
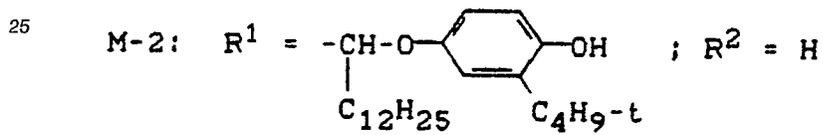
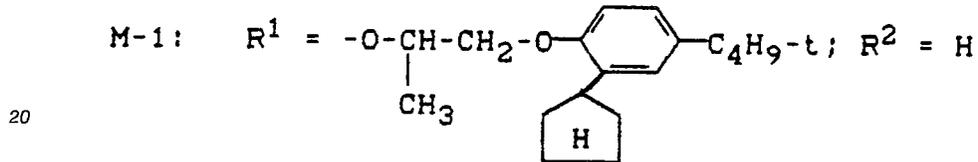
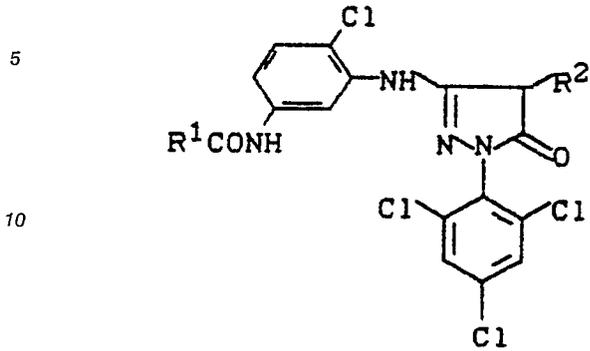
C-27:  $R^1, R^2 = -C_5H_{11}-t$ ;  $R^2 = Cl$ ,  $R^3 = -C_3H_7-i$ ;  $R^4 = Cl$ ;  
 $R^5 = Pentafluorophenyl$

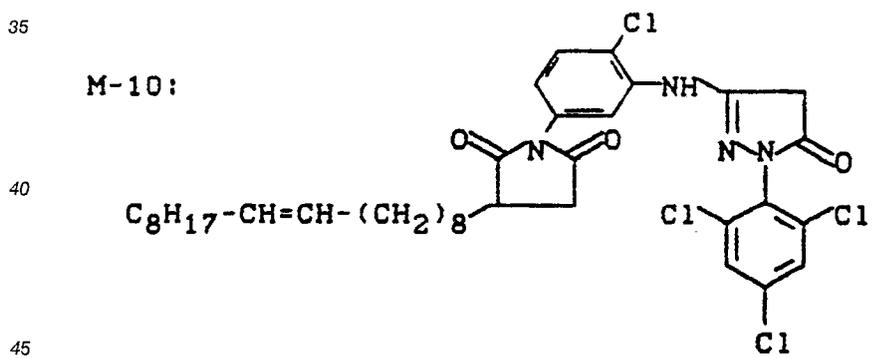
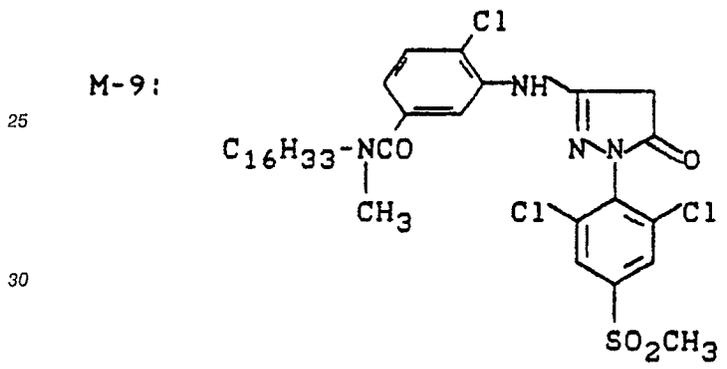
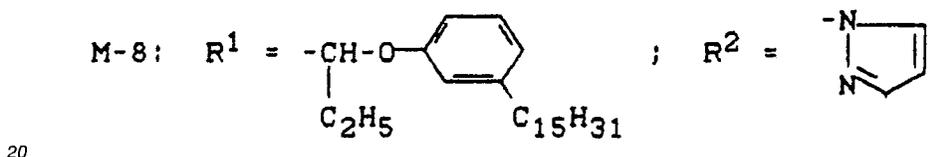
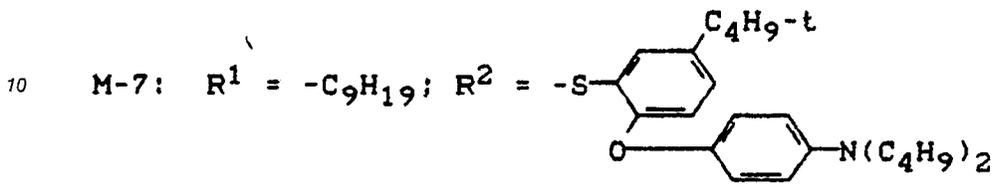
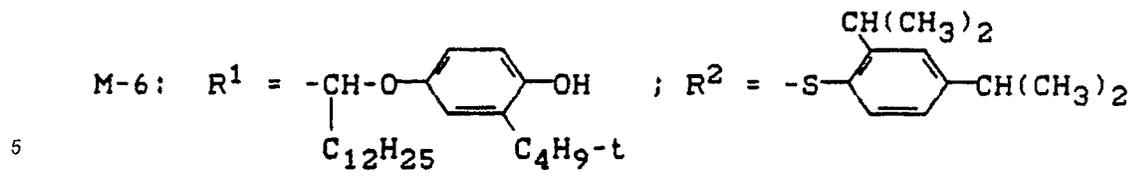
50

C-28:  $R^1 = -C_5H_{11}-t$ ;  $R^2 = Cl$ ;  $R^3 = -C_6H_{13}$ ;  $R^4 = Cl$ ;  
 $R^5 = -2-Chlorophenyl$

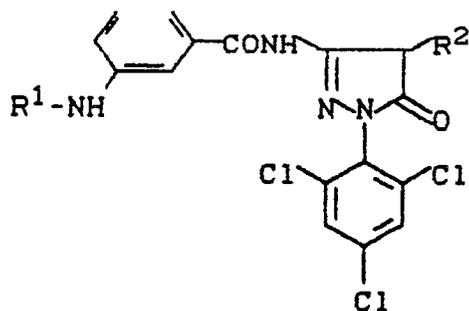
55

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





50  
 55

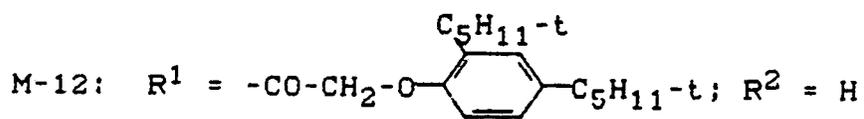


5

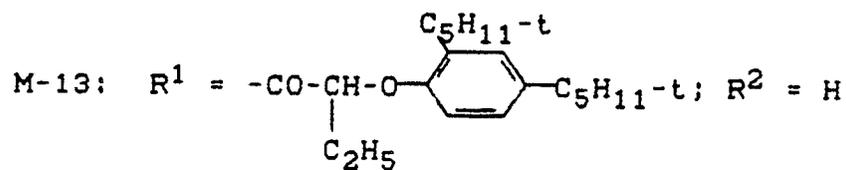
10



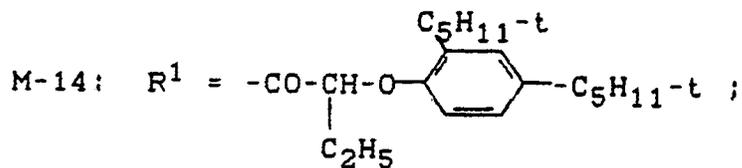
15



20



25



30

35



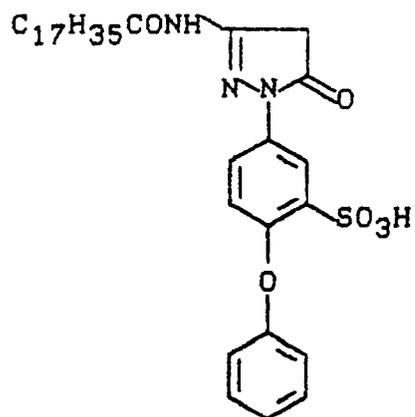
40

45

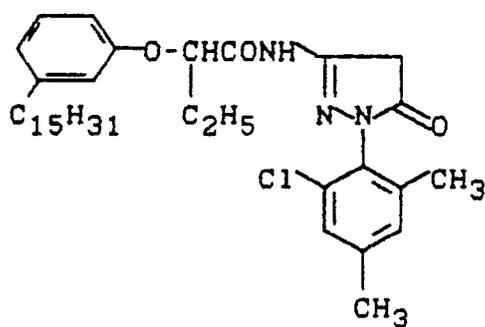
50

55

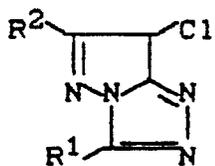
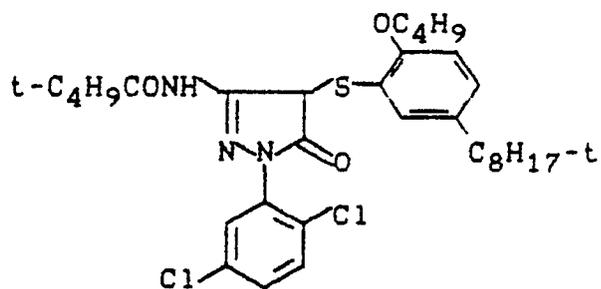
M-15:

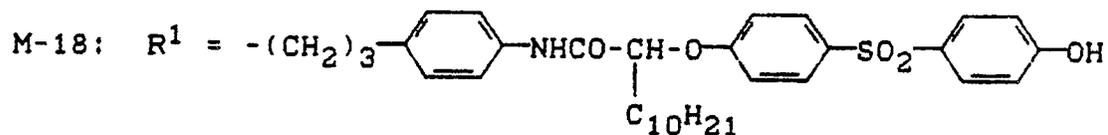


M-16:

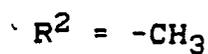


M-17:





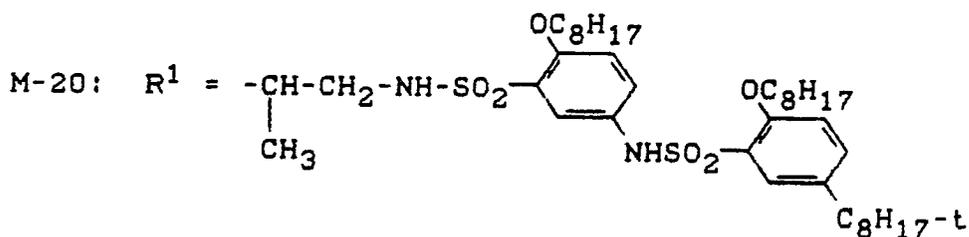
5



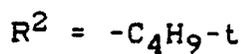
10



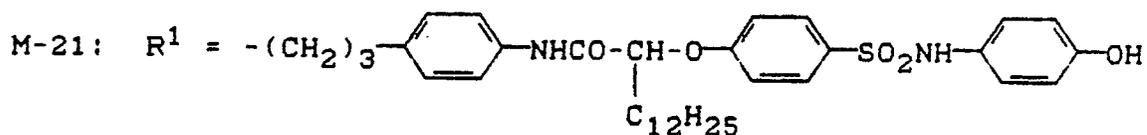
15



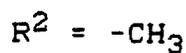
20



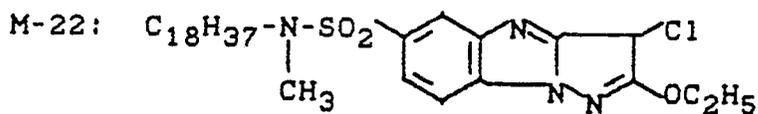
25



30



35



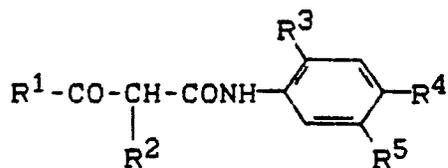
40

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

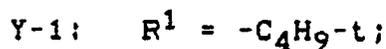
45

50

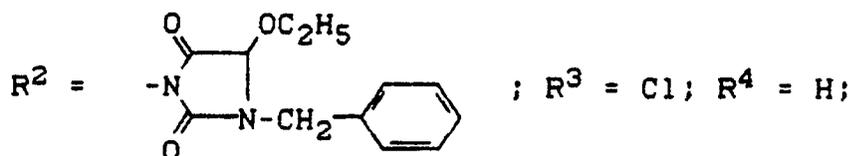
55



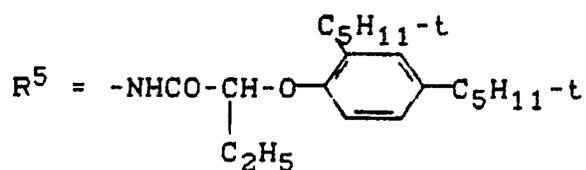
5



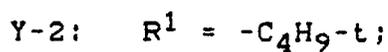
10



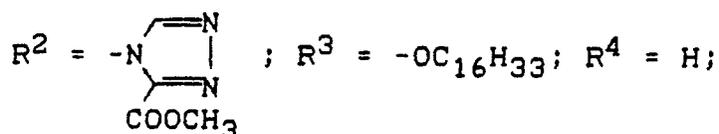
15



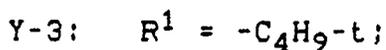
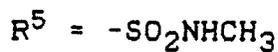
20



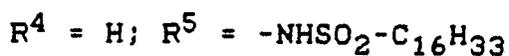
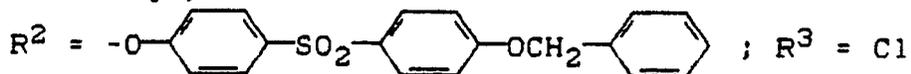
25



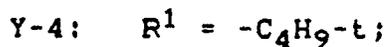
30



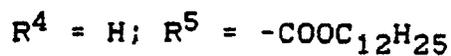
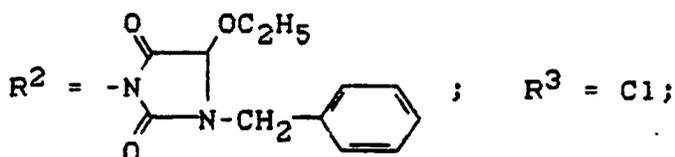
35



40

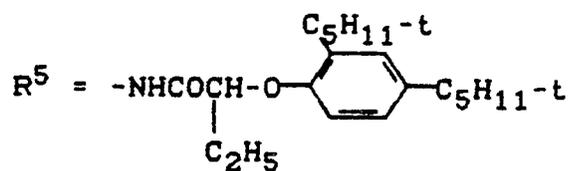
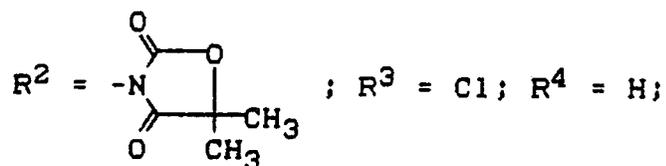
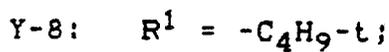
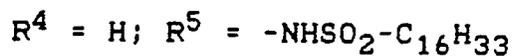
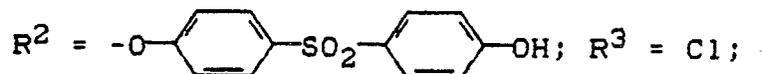
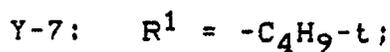
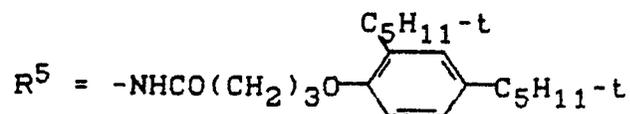
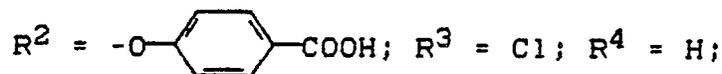
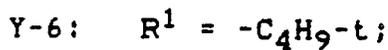
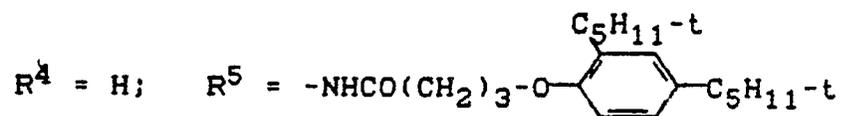
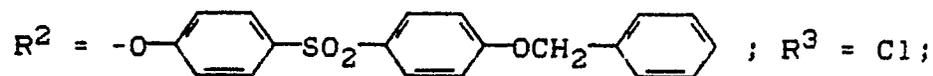
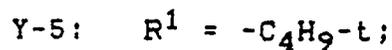


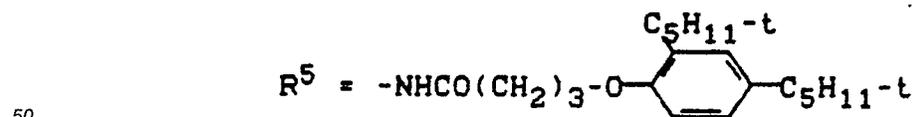
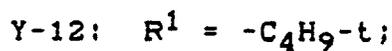
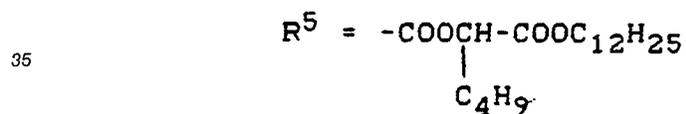
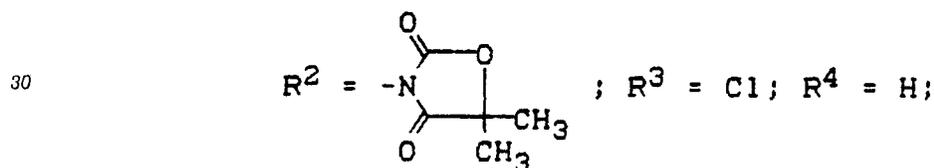
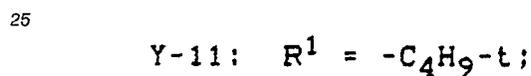
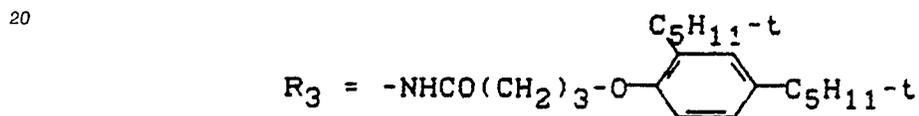
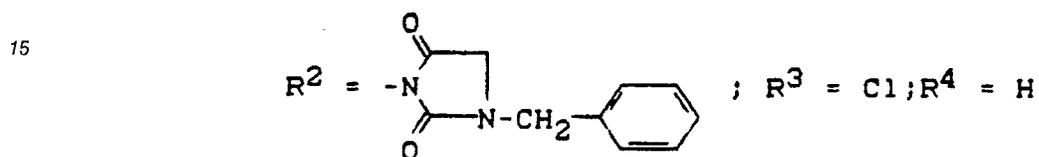
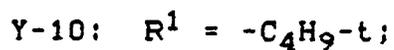
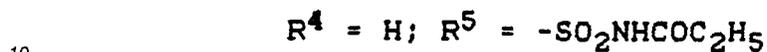
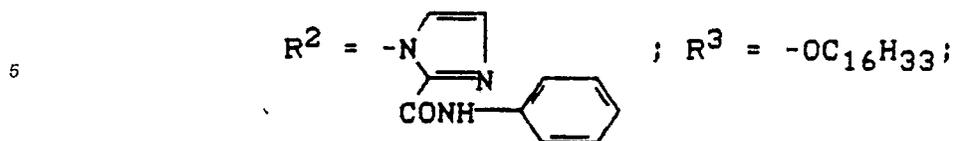
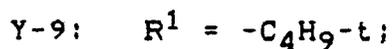
45

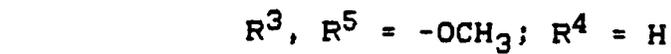
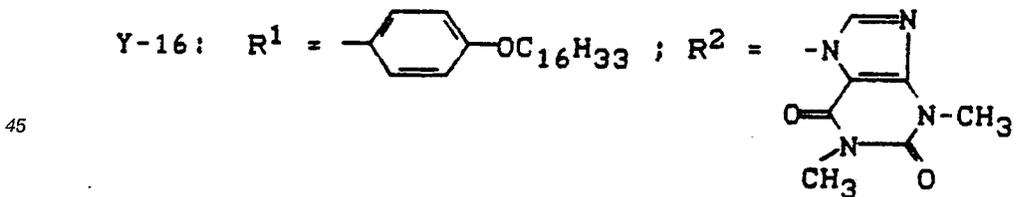
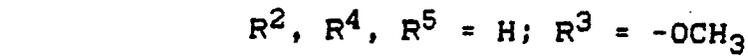
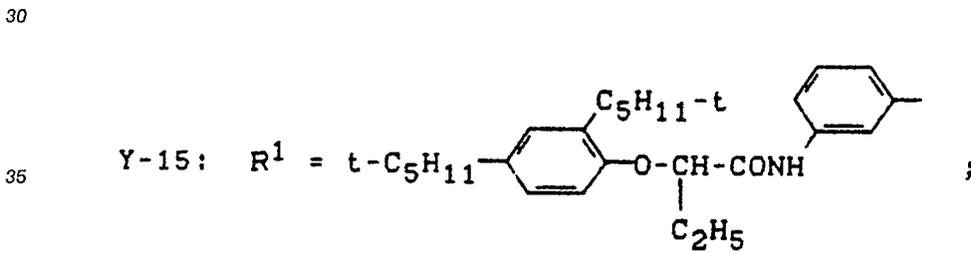
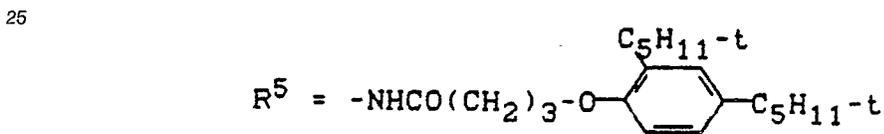
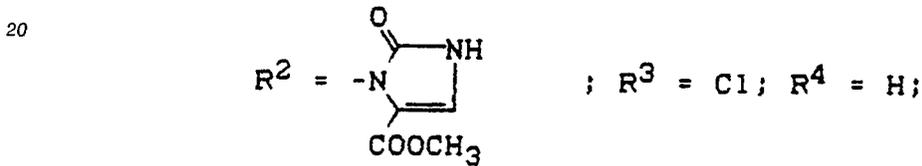
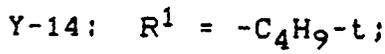
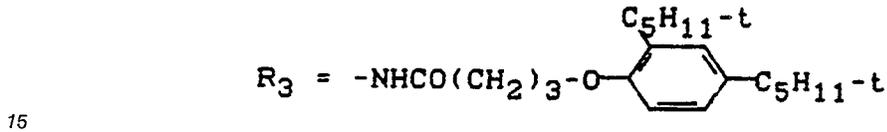
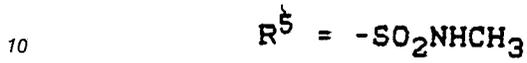
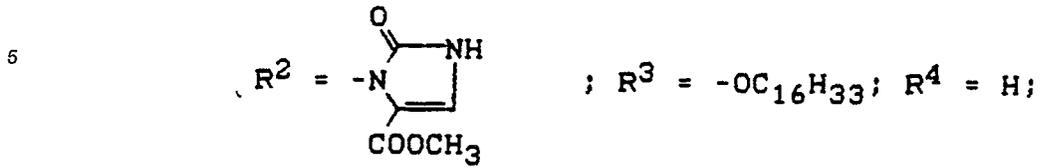
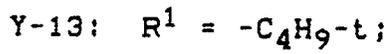


50

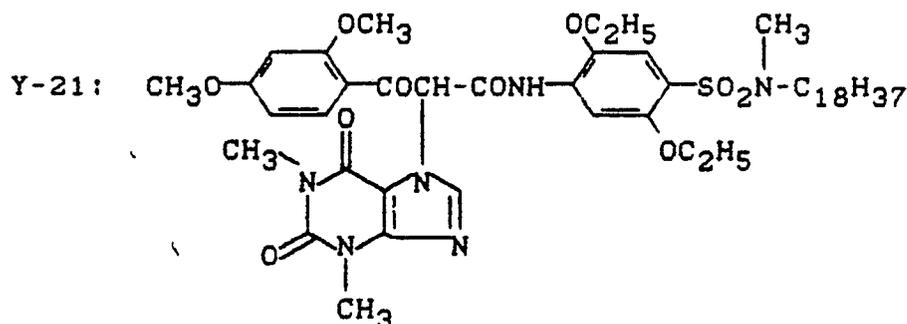
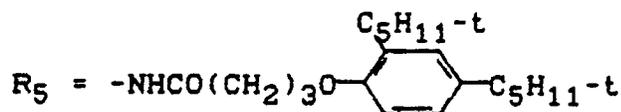
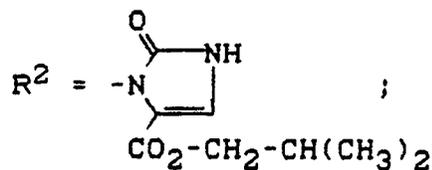
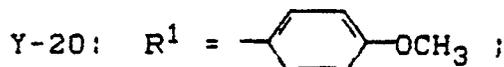
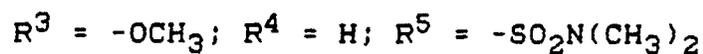
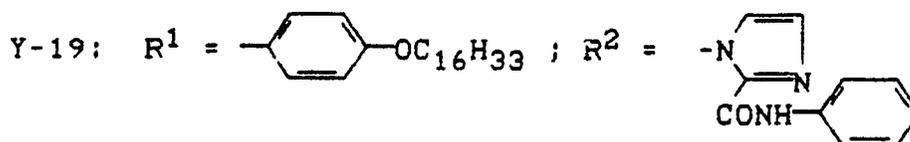
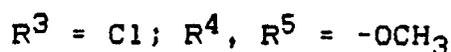
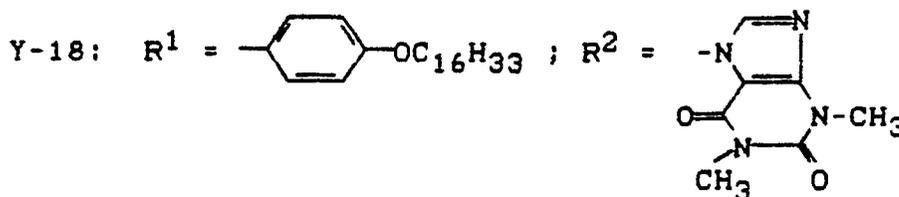
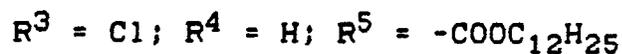
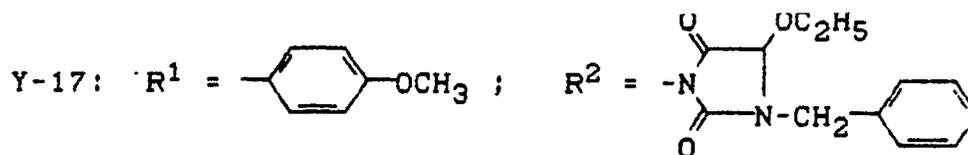
55







55



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 der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten 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-1 547 640).

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, UV-absorbierende 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-methylsulfonamidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-hydroxyethyl-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin.

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

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

10 Beispiel 1

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Colornegativfarbentwicklung wurde hergestellt (Schichtaufbau 1 A - Vergleich), indem auf einen transparenten Schichtträger aus Celluloseacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen  
 15 sich jeweils auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen  $\text{AgNO}_3$  angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g  $\text{AgNO}_3$  mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

20 Schichtaufbau 1 A (Vergleich)

Schicht 1 (Antihaloschicht)  
 schwarzes kolloidales Silbersol mit  
 0,2 g Ag  
 25 1,2 g Gelatine  
 0,1 g UV-Absorber UV-1  
 0,2 g UV-Absorber UV-2  
 0,02 g Trikresylphosphat (TKP)  
 0,03 g Dibutylphthalat (DBP)  
 30 Schicht 2 (Mikrat-Zwischenschicht)  
 Mikrat-Silberbromidiodidemulsion (0,5 mol-% Iodid;  
 mittlerer Korndurchmesser 0,07  $\mu\text{m}$ ) aus 0,25 g  $\text{AgNO}_3$ , mit  
 1,0 g Gelatine  
 Schicht 3 (rotsensibilisierte Schicht, mittelempfindlich)  
 35 rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion  
 (4,0 mol-% Iodid;  
 mittlerer Korndurchmesser 0,45  $\mu\text{m}$ ) aus 5,35 g  $\text{AgNO}_3$ , mit  
 3,75 g Gelatine  
 1,33 g Cyankuppler C-19  
 40 0,05 g Rotmaske RM-1  
 0,118 g DIR-Kuppler DIR-A  
 1,33 g TKP  
 0,236 g DBP  
 Schicht 4 (Zwischenschicht)  
 45 aus 1,43 g Gelatine  
 0,74 g Scavenger  
 Schicht 5 (grünsensibilisierte Schicht, mittelempfindlich)  
 grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion  
 (4,0 mol-% Iodid;  
 50 mittlerer Korndurchmesser 0,45  $\mu\text{m}$ ) aus 3,10 g  $\text{AgNO}_3$ , mit  
 2,33 g Gelatine  
 0,775 g Magentakuppler M-12  
 0,050 g Gelbmaske YM-1  
 0,068 g DSR-Kuppler DIR-A  
 55 0,775 g TKP  
 0,136 g DBP  
 Schicht 6 (Zwischenschicht)  
 wie Schicht 4

## EP 0 415 056 A2

Schicht 7 (Gelbfilterschicht)

gelbes kolloidales Silbersol mit 0,09 g Ag,

0,34 g Gelatine

Schicht 8 (blauempfindliche Schicht, mittelempfindlich),

5 blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion

(4,0 mol-% Iodid;

mittlerer Korndurchmesser 0,45  $\mu\text{m}$ ) aus 3,46 g  $\text{AgNO}_3$ , mit

1,73 g Gelatine

1,25 g Gelbkuppler Y-20

10 0,076 g DIR-Kuppler DIR-A

1,25 g TKP

0,152 g DBP

Schicht 9 (Zwischenschicht)

wie Schicht 4

15 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:

20

25

30

35

40

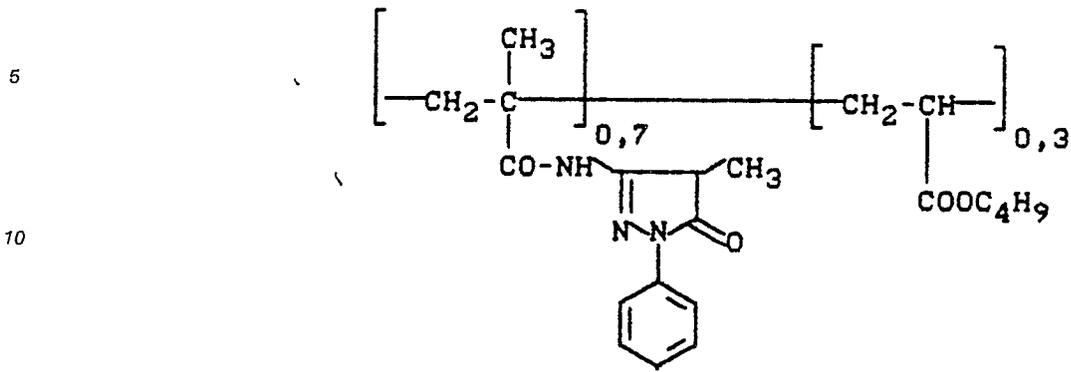
45

50

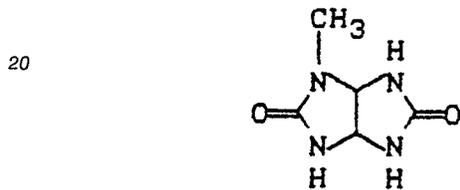
55



Scavenger SC-1

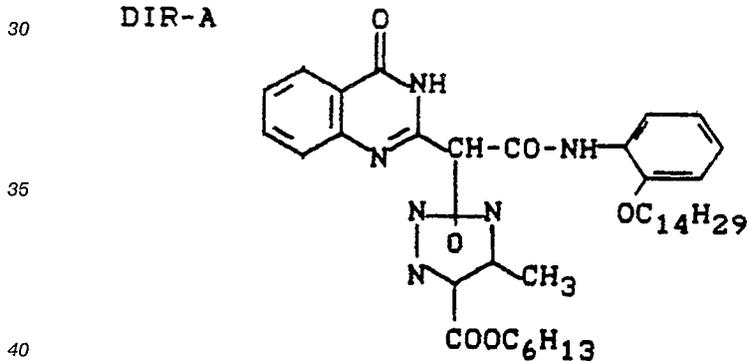


Formaldehydfänger FF



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

30 DIR-A



(DIR-Kuppler D-1 aus EP-A-0 287 833)

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

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

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

50

55

$$IIE_{bg} = \frac{\gamma_{rot} - \gamma_w}{\gamma_w} ; \quad IIE_{pp} = \frac{\gamma_{grün} - \gamma_w}{\gamma_w} ;$$

$$IIE_{gb} = \frac{\gamma_{blau} - \gamma_w}{\gamma_w} ;$$

Dabei bedeutet:

$\gamma_{rot}$  Gradation bei selektiver Belichtung mit rotem Licht

$\gamma_{grün}$  Gradation bei selektiver Belichtung mit grünem Licht

$\gamma_{blau}$  Gradation bei selektiver Belichtung mit blauem Licht

$\gamma_w$  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:

$KE_{bg}$  KE in der rotsensibilisierten Schicht

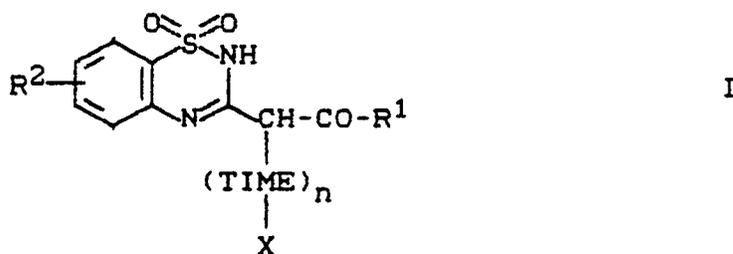
$KE_{pp}$  KE in der grünsensibilisierten Schicht

Tabelle 1

Schichtaufbau	DIR	IIE <sub>gb</sub>	IIE <sub>pp</sub>	IIE <sub>bg</sub>	KE <sub>pp</sub>	KE <sub>bg</sub>
1 A	A	3	44	35	0,39	0,44
1 B	1	17	70	45	0,56	0,66
1 C	4	11	99	44	0,74	0,81
1 D	5	4	58	34	0,38	0,52
1 E	8	8	64	37	0,47	0,61
1 F	9	28	74	46	0,55	0,70

### Ansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und einem dieser zugeordneten Kuppler, der eine fotografisch wirksame Verbindung freizusetzen vermag, dadurch gekennzeichnet, daß der Kuppler der folgenden allgemeinen Formel I entspricht



worin bedeuten:

R<sup>1</sup> Alkyl, beispielsweise -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t, Aryl, beispielsweise p-Alkoxyphenyl -NH-Aryl oder -NH-NH-R<sup>3</sup>;

R<sup>2</sup> H, Halogen, z.B. Chlor, Alkoxy, Alkylthio oder -NH-R<sup>4</sup>;

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> Acyl;

X den Rest einer fotografisch wirksamen Verbindung mit einem monocyclischen 1,2,3- oder 1,2,4-Triazolring;

TIME ein Bindeglied, das bei Reaktion des Kupplers mit dem Oxidationsprodukt eines Farbwentwicklers zusammen mit dem daran gebundenen Rest X freigesetzt wird und seinerseits unter den Entwicklungsbedingungen den Rest X als fotografisch wirksame Verbindung freisetzt;  
n 0 oder 1.

5 2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kuppler ein DIR-Kuppler ist (X ist der Rest eines Entwicklungsinhibitors).

3. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß X für eine Gruppe der folgenden Formel



15 steht, worin bedeuten:

Z den Rest zur Vervollständigung eines 1,2,3- oder 1,2,4-Triazolringes;  
R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> H, Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, Alkoxy, -S-R<sup>7</sup>, Amino, Acylamino, eine Carbonsäureestergruppe oder -CO-NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>;

20 R<sup>7</sup> Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Aryl;

R<sup>8</sup> Alkyl, Aralkyl oder Aryl;

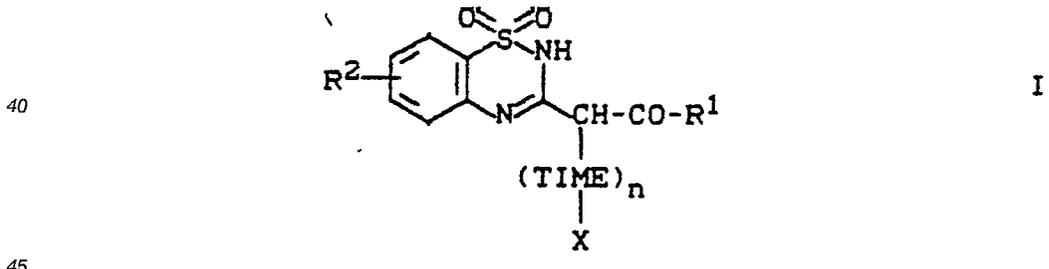
R<sup>9</sup> H, einen Rest wie R<sup>8</sup>

oder R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> zusammen den Rest zur Vervollständigung einer cyclischen Aminogruppe.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der DIR-Kuppler in einer überwiegend blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten ist, und daß das Aufzeichnungsmaterial mindestens eine weitere überwiegend grünempfindliche oder überwiegend rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht enthält.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der DIR-Kuppler in einer überwiegend rottempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten ist.

6. Farbphotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer überwiegend blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit, der mindestens ein Gelbkuppler zugeordnet ist, einer überwiegend grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit, der mindestens ein Purpurkuppler zugeordnet ist, und einer überwiegend rottempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit, der mindestens ein Blaugrünkuppler zugeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Teilschicht der überwiegend grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit oder der überwiegend rottempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichteneinheit einen DIR-Kuppler der folgenden Formel I enthält:



45 worin bedeuten:

R<sup>1</sup> Alkyl, beispielsweise -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t, Aryl, beispielsweise p-Alkoxyphenyl -NH-Aryl oder -NH-NH-R<sup>3</sup>;

R<sup>2</sup> H, Halogen, z.B. Chlor, Alkoxy, Alkylthio oder -NH-R<sup>4</sup>;

50 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> Acyl;

X den Rest einer fotografisch wirksamen Verbindung mit einem monocyclischen 1,2,3- oder 1,2,4-Triazolring;

TIME ein Bindeglied, das bei Reaktion des Kupplers mit dem Oxidationsprodukt eines Farbwentwicklers zusammen mit dem daran gebundenen Rest X freigesetzt wird und seinerseits unter den Entwicklungsbedingungen den Rest X als foto grafisch wirksame Verbindung freisetzt;

55 n 0 oder 1.