



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 489 333 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **91120112.7**

⑮ Int. Cl. 5: **G03C 7/38**

⑭ Anmeldetag: **26.11.91**

⑯ Priorität: **06.12.90 DE 4038965**

⑰ Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.06.92 Patentblatt 92/24

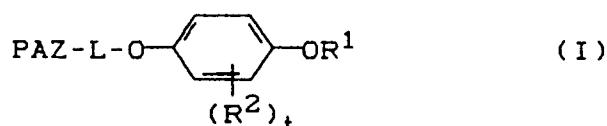
W-5090 Leverkusen 1(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

⑰ Erfinder: **Wolff, Erich, Dr.**
Balkhauser Weg 6
W-5650 Solingen(DE)
Erfinder: **Lowski, Dieter**
Bergstr. 43
W-5020 Frechen 4(DE)

⑲ **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Farbkuppler vom Pyrazoloazol-Typ.**

⑳ Mit einem farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial, das einen Pyrazoloazolkuppler mit einer Hydrochinonetherstruktur (I) enthält, werden Magentafarbstoffbilder mit erwünschter Farbreinheit und verbesserter Lichtstabilität erhalten.



In Formel I bedeuten

PAZ die zur Farbkupplung befähigte Gruppe eines Farbkupplers der Pyrazoloazolreihe;

L ein Bindeglied, gebunden an eine nichtkuppelnde Position von PAZ;

R¹ Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl;

R² Alkyl oder Aryl;

t 1 oder 2.

EP 0 489 333 A1

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht und einem Farbkuppler vom Pyrazoloazol-Typ, der aufgrund der Anwesenheit einer besonderen Gruppe die Erzeugung von Magentafarbstoffbildern mit verbesserter Lichtstabilität ermöglicht.

Es ist bekannt, farbige fotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d.h. dadurch,

- 5 daß man bildmäßig belichtete Silberhalogenidemulsionsschichten in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen - sogenannter Farbentwickler - entwickelt, wobei das in Übereinstimmung mit dem Silberbild entstehende Oxidationsprodukt der Entwicklersubstanzen mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes reagiert. Als Farbentwickler werden gewöhnlich aromatische, Primäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen, insbesondere solche vom p-Phenyldiamintyp,

10 verwendet.

Zur Herstellung von Magentafarbstoffbildern werden üblicherweise Pyrazolon-Kuppler verwendet. Die aus diesen Pyrazolon-Kupplern erhaltenen Bildfarbstoffe weisen vielfach eine nicht ideale Absorption auf. Besonders störend ist die gelbe Nebenfarbdichte, die zur Erzielung von brillanten Farben in dem fotografischen Bild die Verwendung von Maskenkupplern oder die Anwendung anderer Maskiertechniken erforderlich macht. Eine gewisse Verbesserung in dieser Hinsicht konnte durch die Verwendung von 3-Anilinopyrazolonkupplern erzielt werden. Die Farbwiedergabe läßt aber immer noch zu wünschen übrig.

Als besonders vorteilhaft in dieser Hinsicht haben sich Magentakuppler von Pyrazoloazol-Typ erwiesen.

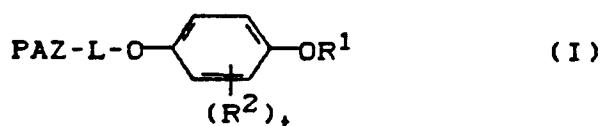
Sie liefern in der Regel farbreinere Magentafarbstoffbilder. Magentakuppler dieses Typs sind beispielsweise beschrieben in DE-A-1 810 462, DE-A-35 16 996, EP-A-0 143 570, EP-A-0 176 804. Nachteilig an den

- 20 Magentakupplern vom Pyrazoloazol-Typ ist, daß die aus ihnen erzeugte Magentafarbstoffe häufig nicht hinreichend stabil gegenüber der Einwirkung von Licht sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einem Magentakuppler anzugeben, aus dem durch chromogene Entwicklung Magentafarbstoffe mit erwünschter Farbreinheit und verbesserter Lichtstabilität erzeugt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einem nicht diffundierenden Farbkuppler vom Pyrazoloazol-Typ, dadurch gekennzeichnet, daß der Kuppler der folgenden allgemeinen Formel I entspricht

30



35

worin bedeuten

PAZ die zur Farbkupplung befähigte Gruppe eines Farbkupplers der Pyrazoloazolreihe;

L ein Bindeglied, gebunden an eine nichtkuppelnde Position von PAZ;

- 40 R¹ Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl;

R² Alkyl oder Aryl;

t 1 oder 2.

Die durch R¹ oder R² dargestellten Alkyl- und Arylreste können unsubstituiert oder substituiert sein.

Ein durch R¹ dargestellter Alkylrest kann geradkettig oder verzweigt sein und beispielsweise bis zu 18 C-

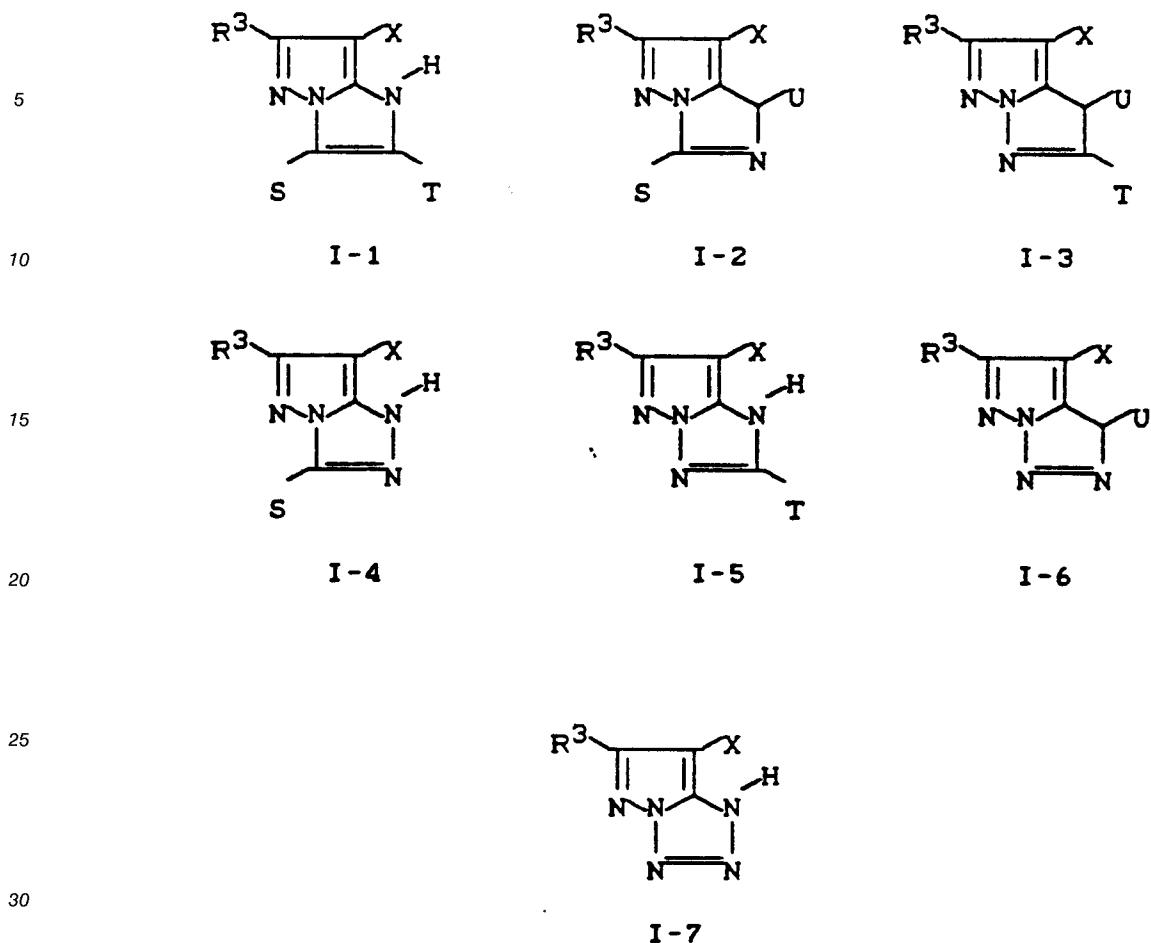
- 45 Atome enthalten. Geeignete Substituenten sind beispielsweise OH, Alkoxy, Aryl. Ein durch R¹ dargestellter Cycloalkylrest ist beispielsweise Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Ein durch R¹ oder R² dargestellter Arylrest ist beispielsweise Phenyl. Ein durch R² dargestellter Alkylrest enthält beispielsweise 1 bis 6 C-Atome, ein bevorzugtes Beispiel ist Tertiärbutyl.

Kuppler der Formel I, die nur einen Rest R² enthalten (t = 1), sind bevorzugt. R² ist vorzugsweise eine

- 50 Tertiärbutylgruppe in 2- oder 3-Stellung.

Der kuppelnde Rest PAZ kann stehen für einen Rest von Imidazolo[1,2-b]pyrazol, Imidazolo[3,4-b]pyrazol, Pyrazolo[2,3-b]pyrazol, Pyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, Pyrazolo[2,3-b]-1,2,4-triazol, Pyrazolo[2,3-c]-1,2,3-triazol oder Pyrazolo[2,3-d]tetrazol. Die entsprechenden Strukturen sind nachstehend durch die Formeln I-1 bis I-7 angegeben.

55



In den allgemeinen Formeln I-1 bis I-7 stehen die Substituenten R^3 , S, T und U für Wasserstoff, Alkyl,
35 Aralkyl, Aryl, Alkoxy, Aroxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxy carbonyl, Carba-
moyle, Sulfamoyl, wobei diese Reste weiter substituiert sein können und wobei jedoch in jeder der Formeln
I-1 bis I-7 mindestens einer der Reste R^3 , S, T und U für eine Gruppe der Formel



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

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

55 Beispiele von über Sauerstoff angeknüpften abspaltbaren Gruppen entsprechen der Formel

-O-R⁴,

worin R⁴ für einen acyclischen oder cyclischen organischen Rest steht, z.B. für Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe oder Acyl, das sich beispielsweise ableitet von einer organischen Carbon- oder Sulfonsäure. Bei besonders bevorzugten abspaltbaren Gruppen dieser Art bedeutet R⁴ eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe.

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

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

Hierbei handelt es sich vielfach um 5-gliedrige heterocyclische Ringe, die über ein Ringstickstoffatom mit der Kupplungsstelle des Purpurkupplers verbunden sind. Die heterocyclischen Ringe enthalten vielfach

10 benachbart zu dem die Bindung an das Kupplermolekül vermittelnden Stickstoffatom aktivierende Gruppen, z. B. Carbonyl- oder Sulfonylgruppen oder Doppelbindungen.

Wenn die abspaltbare Gruppe über ein Schwefelatom an die Kupplungsstelle des Kupplers gebunden ist, kann es sich bei ihr um den Rest einer diffusionsfähigen carbocyclischen oder heterocyclischen

15 Mercaptoverbindung handeln, die die Entwicklung von Silberhalogenid zu inhibieren vermag. Derartige Inhibitorreste sind vielfach als an die Kupplungsstelle von Kupplern, auch Purpurkupplern gebundene abspaltbare Gruppe beschrieben worden, z.B. in US-A-3 227 554.

Das an eine nicht kuppelnde Position gebundene nicht abspaltbare Bindeglied -L- kann eine zusammengesetzte Struktur aufweisen und beispielsweise wie folgt dargestellt werden:

20 -L¹-(L²)_l-(L³)_m-(L⁴)_n-(L⁵)_o-(L⁶)_p-(L⁷)_q-

worin L¹ den der Gruppe PAZ und L⁷ den der Hydrochinonethergruppe zunächst gelegenen Teil des Bindegliedes bezeichnen und worin bedeuten (gleich oder verschieden):

L¹, L³, L⁵, L⁷ Alkylen, Aralkylen, Arylen;

25 L², L⁴, L⁶ -O-, -NH-, -NHCO-, -CONH-, -NHSO₂-, -SO₂NH-, -SO₂-;

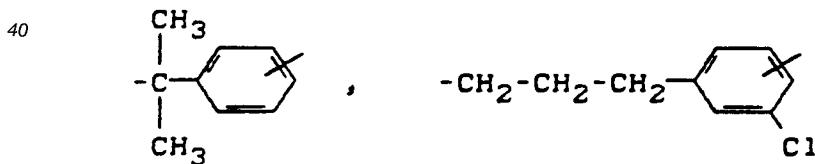
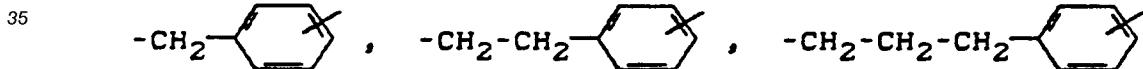
l, m, n, o, p, q jeweils 0 oder 1, wobei gilt

daß

$$l - m + n - o + p - q = 0.$$

Eine durch L¹, L³, L⁵, L⁷ dargestellte Alkylengruppe kann geradkettig oder verzweigt sein und bis zu 20 C-Atomen aufweisen.

Eine durch L¹, L³, L⁵, L⁷ dargestellte Aralkylengruppe ist beispielsweise eine der folgenden Gruppen:



45

Eine durch L¹, L³, L⁵, L⁷ dargestellte Arylengruppe ist vorzugsweise eine Phenylengruppe, die substituiert sein kann, z.B. mit Alkyl, Hydroxy, Alkoxy, Halogen, Acylamino.

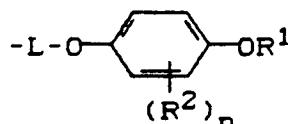
Das nicht abspaltbare Bindeglied -L- enthält vorzugsweise einen Ballastrest, der sich durch die Gesamtheit der Teilbindeglieder L¹ bis L⁷ ergibt oder beispielsweise dadurch, daß eines der Teilbindeglieder L¹, L³, L⁵ und L⁷ einen Ballastrest in Form einer Verzweigung oder in Form eines Substituenten enthält. Beispielsweise kann ein Alkylenrest ein 1,2-Alkylenrest oder ein Alkyldienrest mit bis zu 20 C-Atomen sein, oder ein Arylenrest kann substituiert sein, z.B. mit einer Alkoxygruppe oder einer Acylaminogruppe, worin die Alkoxygruppe oder die Acylaminogruppe bis zu 20 C-Atome und/oder gegebenenfalls weitere Substituenten enthält.

Als Ballastreste sind solche Reste anzusehen, die es ermöglichen, die erfindungsgemäß Purpurkuppler in den üblicherweise bei fotografischen Aufzeichnungsmaterialien verwendeten hydrophilen Kolloiden diffusionsfest einzulagern. Hierzu sind vorzugsweise organische Reste geeignet, die im allgemeinen gerad-

kettige oder verzweigte aliphatische Gruppen mit im allgemeinen 8 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls auch carbocyclische oder heterocyclische gegebenenfalls aromatische Gruppen enthalten. Mit dem übrigen Molekülteil sind diese Reste entweder direkt oder indirekt, z.B. über eine der folgenden Gruppen verbunden: -NHCO-, -NHSO₂-, -NR-, wobei R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, -O- oder -S-. Gegebenenfalls kann

5 ein solcher Ballastrest auch zusätzlich wasserlöslichmachende Gruppen enthalten, wie z.B. Hydroxygruppen oder Carboxylgruppen, die auch in anionischer Form vorliegen können. Da die Diffusionsfestigkeit von der Molekülgröße der verwendeten Gesamtverbindung abhängt, genügt es in bestimmten Fällen auch, wenn das verwendete Gesamtmoekül mehrere kürzerkettige Reste als Ballastrest enthält. Die erfindungsgemäß verwendeten Ballastreste haben vorzugsweise ein Molekulargewicht von kleiner als 1000.

10 Die erfindungsgemäßen Magentakuppler können einen Ballastrest aufweisen, der nicht mit der Gruppe



identisch ist. Ein solcher Ballastrest kann die Struktur -L'-H haben, worin L' in gleicher Weise definiert ist
20 wie L.

Beispiele für erfindungsgemäße Pyrozoloazolkuppler sind im folgenden angegeben:

25

30

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

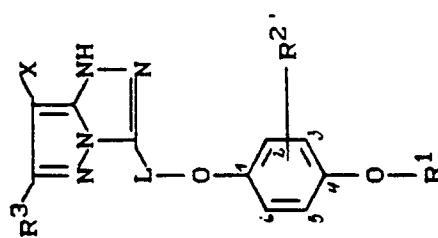
35

40

45

50

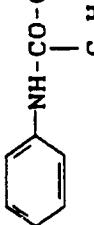
55

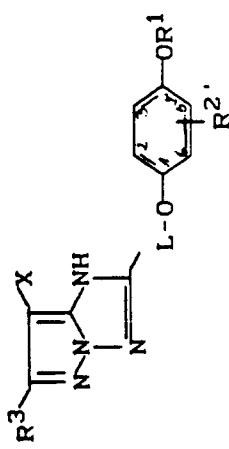


	R ³	X	-L-	R ^{2'}	R ²	R ¹
M-1	-CH ₃	C1	*-(CH ₂) ₃ -NH-CO-CH ₂ -C ₁₀ H ₂₁	"	"	-CH ₃
M-2	-CH ₃	C1	"	"	"	C1
M-3	-C ₄ H ₉ -t	C1	"	"	"	2-C ₄ H ₉ -t
M-4	-CH ₃	C1	*-(CH ₂) ₃ -NH-CO-CH ₂ -C ₁₂ H ₂₅	"	-CH ₂ -CH ₂ -OH	

	R ³	X	-L-	R ^{2'}	R ¹
50	40		30	25	10
55	45				5
M-5	-CH ₃	C1	*-(CH ₂) ₃ -C(=O)-NH-CO-CH- C ₁₂ H ₂₅	2-C ₄ H ₉ -t	-CH ₂ -CH(OH)- CH ₃
M-6	-CH ₃	C1	" " "	2-CH ₃	cyclohexyl methyl
M-7	-CH ₃	C1	*-(CH ₂) ₃ -NH-CO-CH- C ₁₂ H ₂₅	3-C ₄ H ₉ -t	-CH ₂ -CH ₂ -OH
M-8	-CH ₃	C1	*-(CH ₂) ₅ -NH-CO-CH- C ₁₂ H ₂₅	3-C ₄ H ₉ -t	-CH ₂ -CH ₂ -OH
M-9	-C ₃ H ₇ -i	C1	*-(CH ₂) ₅ -NH-CO-(CH ₂) ₃ -	2,6-di-C ₄ H ₉ -t	-CH ₂ -CH(OH)- C ₁₀ H ₂₁
M-10	-CH ₃	C1	*-CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃)-NH-CO-CH- C ₁₂ H ₂₅	3-C ₄ H ₉ -t	-C ₁₂ H ₂₅

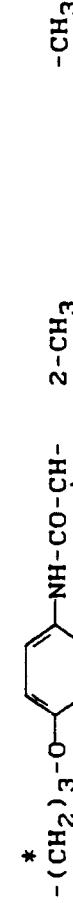
	R ³	X	-L-	R ² *	R ¹
5					
10					
15					
20					
25					
30					
35					
40	M-11 -CH ₃		* -CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -NH-CO-CH ₂ - CH ₃	3-C ₄ H ₉ -t	-C ₁₂ H ₂₅
45	M-12 -CH ₃		" " "	3-C ₄ H ₉ -t	-C ₁₂ H ₂₅
50	M-13 -CH ₃	C1	-(CH ₂) ₃ -SO ₂ -(CH ₂) ₃ -	3-C ₄ H ₉ -t	-C ₁₂ H ₂₅
55	M-14 -CH ₃		* -C(CH ₃) ₂ -SO ₂ - -C ₁₀ H ₂₁	3-C ₄ H ₉ -t CH- C ₁₀ H ₂₁	-C ₄ H ₉

	R ³	X	-L-	R ^{2'}	R ¹
M-15	-CH ₃	C1	*-(CH ₂) ₃ -SO ₂ - 	NH-CO-CH- C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉ -t
M-16		C1	"	"	-C ₄ H ₉ -t
M-17	CH ₃ O-	C1	"	"	-C ₄ H ₉ -t
M-18	CH ₃ -C(CH ₃) ₂ -	C1	"	"	-C ₄ H ₉ -t
M-19		CH ₂ -	C1	"	-C ₄ H ₉ -t
M-20	CH ₃ -C(CH ₃) ₂ -	C1	"	"	-C ₄ H ₉ -t



	R ³	X	-L-*)	R ^{2'}	R ¹
M-21	-CH ₃	H	*-(CH ₂) ₃ -C ₆ H ₄ -NH-CO-CH-	3-C ₄ H ₉ -t C ₁₂ H ₂₅	-CH ₂ -CH ₂ -OH
M-22	-CH ₃	H	"	"	-CH ₃
M-23	-C ₄ H ₉ -t	C1	"	"	2-C ₄ H ₉ -t
M-24	-CH ₃	C1	*-(CH ₂) ₃ -O-C ₆ H ₄ -NH-CO-CH-	2-C ₄ H ₉ -t C ₁₂ H ₂₅	-CH ₂ -CH ₂ -OH
M-25	-CH ₃	C1	"	"	2-C ₄ H ₉ -t
					-CH ₂ -CH(OH)-CH ₃

) Durch Markierung mit einem Sternchen () ist das Ende des Bindeglieds-L- bezeichnet, das unmittelbar an das Pyrazoloazolringssystem gebunden ist.

	R ³	X	-L-	R ^{2'}	R ¹
M-26	-CH ₃	C1	*-(CH ₂) ₃ -O- 	2-CH ₃ C ₁₂ H ₂₅	-CH ₃
M-27	-CH ₃	C1	*-(CH ₂) ₃ -NH-CO-CH(C ₁₂ H ₂₅)-	3-C ₄ H ₉ -t	-CH ₂ -CH ₂ -OH
M-28	-CH ₃	C1	*-(CH ₂) ₅ -NH-CO-CH(C ₁₂ H ₂₅)-	3-C ₄ H ₉ -t	-CH ₂ -CH ₂ -OH
M-29	CH ₃ CH- CH ₃	C1	*-(CH ₂) ₅ -NH-CO-(CH ₂) ₃ -	2,6-di-C ₄ H ₉ -t	-CH ₂ -CH(OH)-C ₁₀ H ₂₁

	R ¹	R ²	X	X
			-L-	
5				
10				
15				
20				
25				
30		-C ₄ H ₉	2-C ₄ H ₉ -t	* -CH ₂ -CO-NH-(CH ₂) ₂ - C ₁₂ H ₂₅
35				C1
40	M-30	-C ₁₂ H ₂₅ -	2-C ₄ H ₉ -t	* -CH ₂ -CO-NH-(CH ₂) ₃ -
45	M-31			C1
50	M-32		2-C ₄ H ₉ -t	"
55	M-33		2-C ₄ H ₉ -t	"
	M-34	-CH ₃		-CH ₂ -CO-NH-CH ₂ -C- CH ₃
				C1

5

10

15

20

25

30

35

40

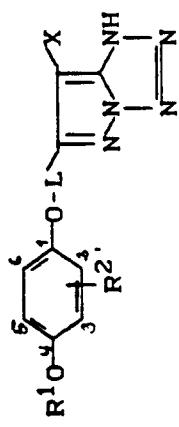
45

50

55

	R ¹	R ^{2'}	X	-L-	X
M-35	-C ₄ H ₉				C1
M-36	-C ₁₂ H ₂₅		3,5-di-CH ₃	"	"
M-37	-C ₁₂ H ₂₅		2,6-di-CH ₃	"	"
M-38	-C ₄ H ₉ -t		2-C ₄ H ₉ -t	-(CH ₂) ₃ -SO ₂ -(CH ₂) ₃ -	C1
M-39	-C ₆ H ₁₃		2-C ₄ H ₉ -t	"	"

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55



	R ¹	R ^{2'}	-L-	X
M-40	-C ₄ H ₉ -t	2-C ₄ H ₉ -t	-CH-CO-NH-(CH ₂) ₂ - [*] C ₁₂ H ₂₅	C1
M-41	-C ₁₂ H ₂₅	2-C ₄ H ₉ -t	-CH ₂ -CO-NH-(CH ₂) ₃ - [*]	C1
M-42	Ph-CH ₂ -	2-C ₄ H ₉ -t	"	"
M-43	Ph-CH ₂ -	2-C ₄ H ₉ -t	"	"
M-44	Ph-CH ₂ -	2-C ₄ H ₉ -t	-CH ₂ -CO-NH-CH ₂ -C- CH ₃ * CH ₃	C1

5

10

15

20

25

30

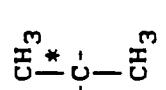
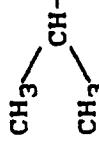
35

40

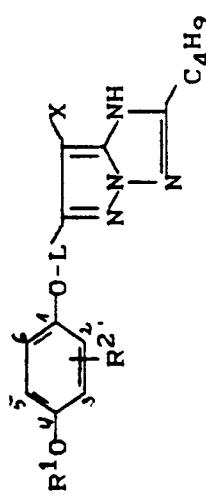
45

50

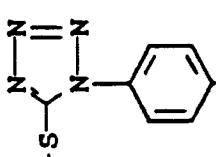
55

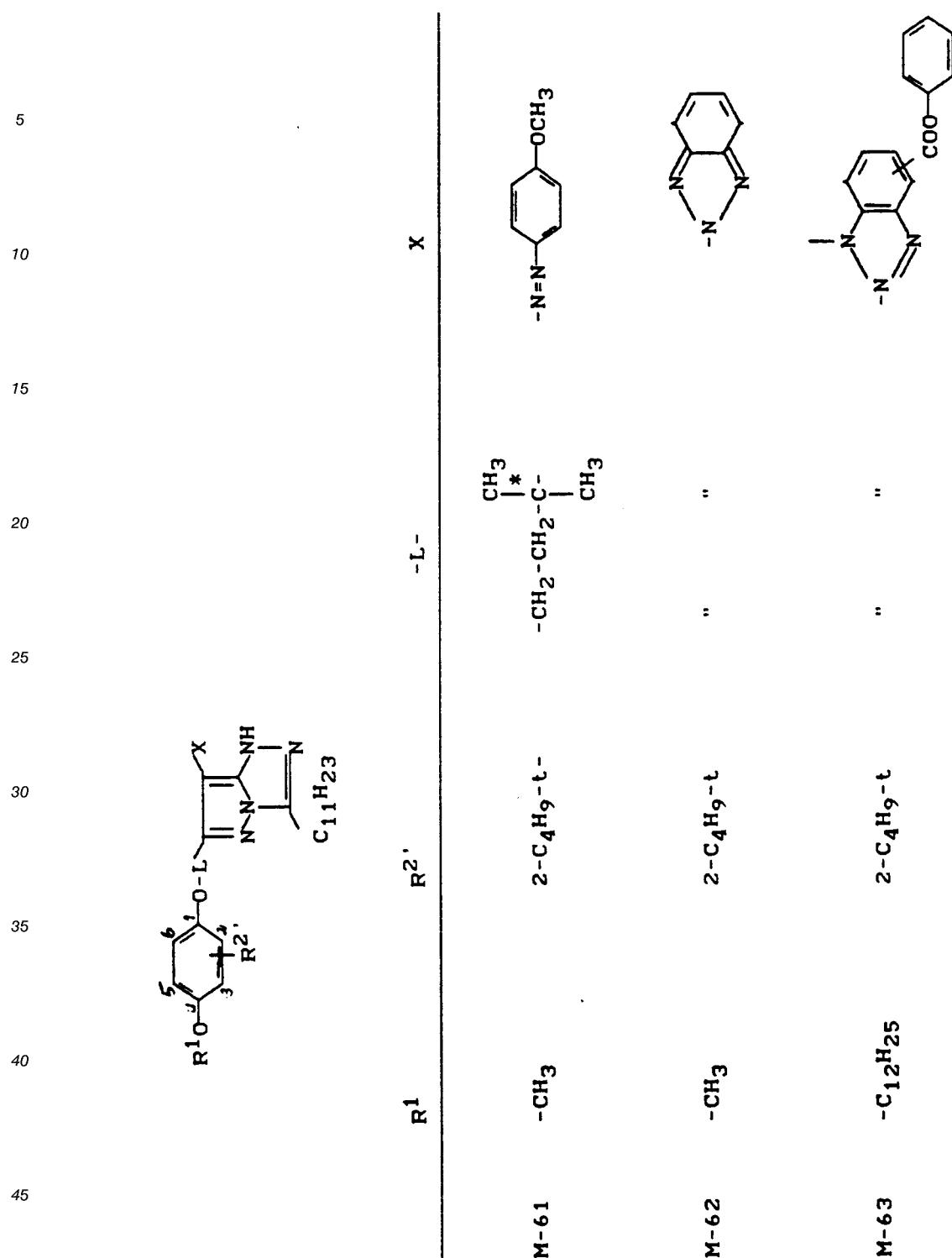
	R ¹	R ^{2'}	X
		-L-	
M-45		2-C ₄ H ₉ -t	 C1
M-46	-C ₁₂ H ₂₅	3,5-di-CH ₃	" " C1
M-47	-C ₁₂ H ₂₅	2,6-di-CH ₃	" " C1
M-48	-C ₄ H ₉ -t	2-C ₄ H ₉ -t	-(CH ₂) ₃ -SO ₂ -(CH ₂) ₃ - C1
M-49	-C ₆ H ₁₃	2-C ₄ H ₉ -t	" " C1
M-50		2-C ₄ H ₉ -t	" " C1

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55



	R ¹	R ^{2'}	-L-	X
M-51	-C ₁₂ H ₂₅	2-C ₄ H ₉ -t	-(CH ₂) ₃ -CO-NH-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -	CH ₃ * C1
M-52	-C ₁₂ H ₂₅	3-C ₄ H ₉ -t	"	" Br
M-53	-CH ₃	3-C ₄ H ₉ -t	"	" S- C ₆ H ₄ -C ₄ H ₉ -t
M-54	HO-CH ₂ -CH ₂ -	3-C ₄ H ₉ -t	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	C1
M-55	HO-CH(CH ₃)-CH ₂ -	3-C ₄ H ₉ -t	"	" C1

	R ¹	R ² *	-L-	X
5				
10				
15				
20				
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				
M-56	HO-CH ₂ -CH- CH ₃	3-C ₄ H ₉ -t	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	C1
M-57	"	"	3-C ₄ H ₉ -t	 C ₁₅ H ₃₁
M-58	-C ₆ H ₁₃	2,6-di-OH ₃	-(CH ₂) ₆ -	C1
M-59			3-C ₄ H ₉ -t	- (CH ₂) ₄ -
M-60	"	3-C ₄ H ₉ -t	-(CH ₂) ₄ -	



50 Die Synthese der verschiedenen Pyrazolotriazole kann auf vielfältige Art und Weise erfolgen; hierzu wird verwiesen auf:

z.B. J. Bailey: Journ. Chem. Soc. Perk. I 1977, 2047 EP-A-0 284 240;
 Research Disclosure 12 443, August 1974

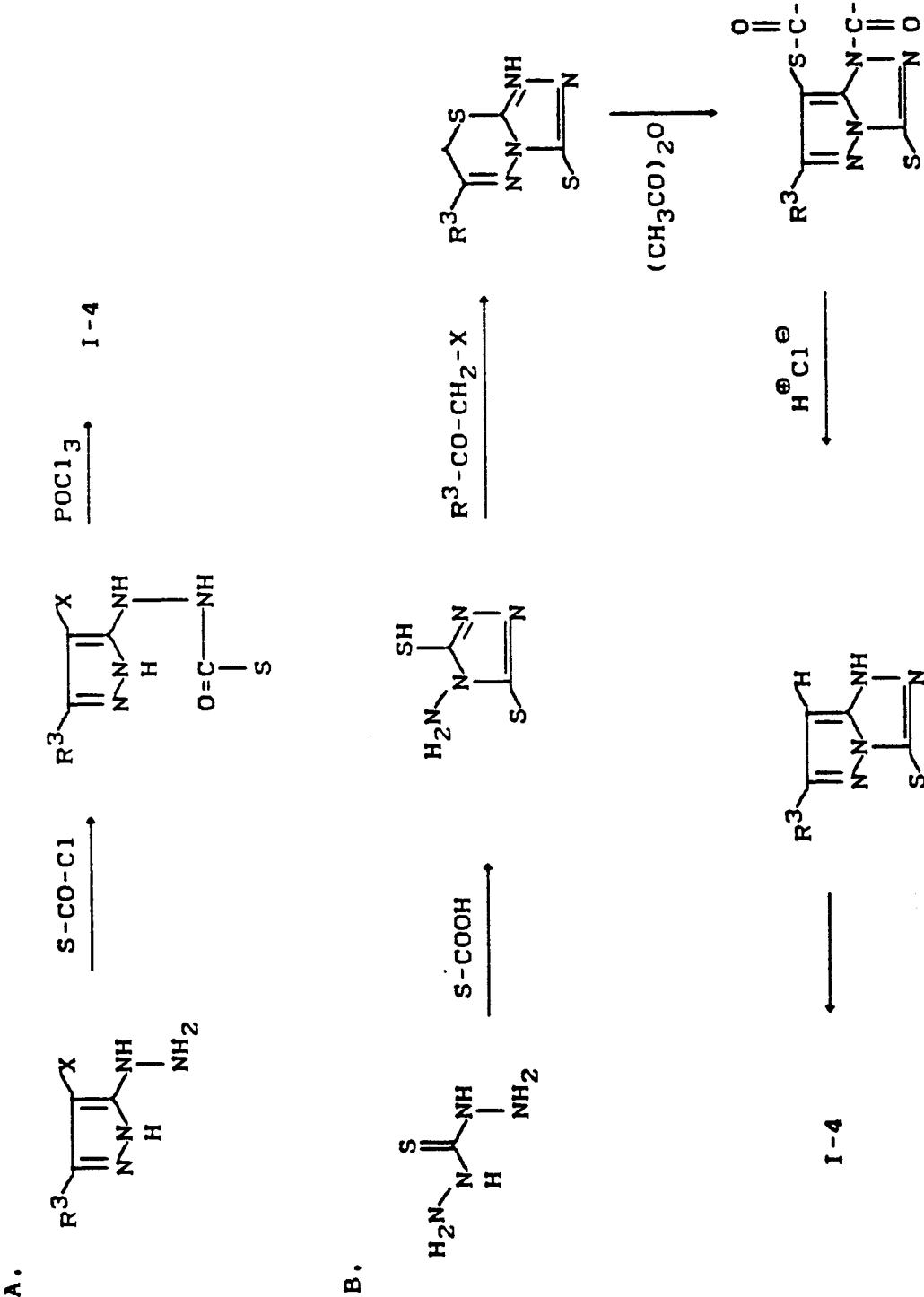
H.G.O. Becker u. H. Böttcher: Journ. f. prakt. Chemie, 314, (1) 55 bis 65 (1972)

55 EP-A-0 200 354, EP-A-0 178 788, EP-A-0 284 240;

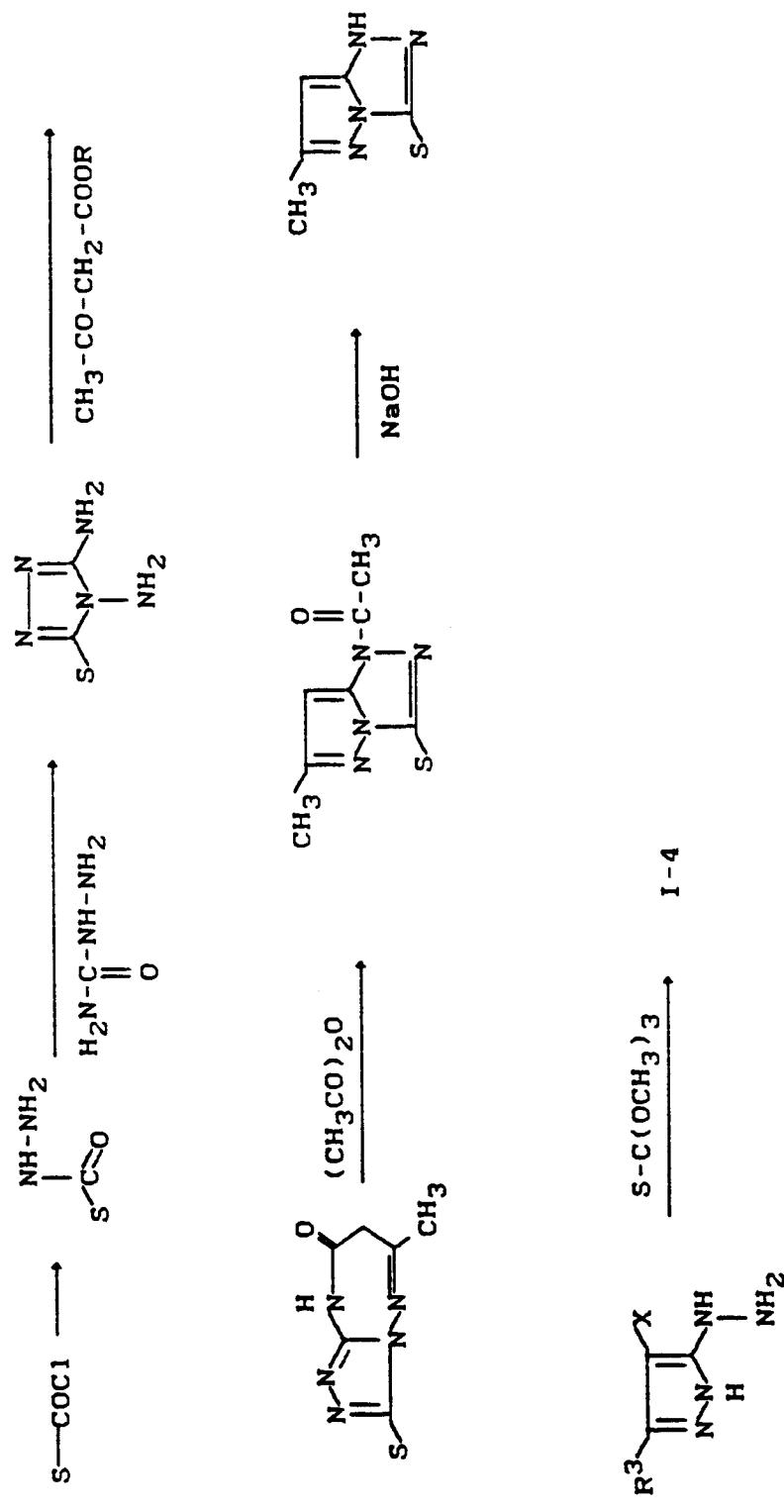
J. Het. Chem. 16, 195 (1979)

EP-A-0 119 860

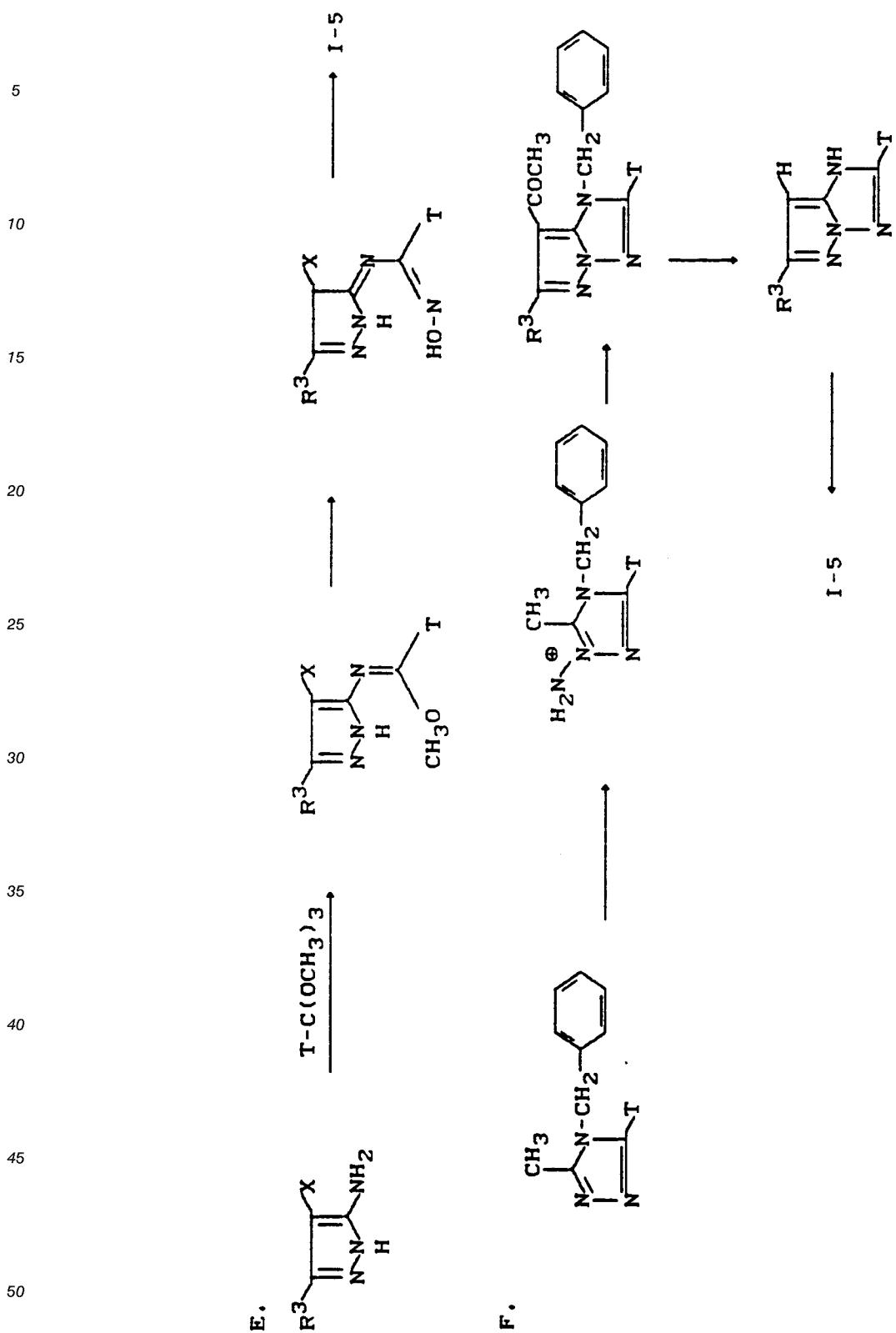
Das Pyrazoloazolringssystem kann beispielsweise wie folgt synthetisiert werden:



C. vgl. Ann. 594 14 (1955)
J. Heterocyclic Chem. 11, 751 (1974)



5
10
15
20
25
30
35
40
45
50



55 Synthese Kuppler M-4

0,1 mol 7-Chloro-6-methyl-3-(p-amino-phenyl-propyl)-1-H-pyrazolo-[3,2-c]-s-triazol (gemäß EP-A-0
073 636 Preparative Example 9, S 31 und 32) werden in

- 200 ml Dioxan gelöst und mit einer Lösung von
4 g NaOH in 20 ml Wasser versetzt.
Anschließend werden
0,1 mol α -[(3-t-Butyl-4-acetoxy-ethoxy)phenoxy]-myristinsäurechlorid in
5 50 ml Dioxan langsam zugetropft.
Es wird 30 min bei Raumtemperatur nachgerührt, in
2 l Eis/Wasser eingerührt und mit
200 ml Essigester ausgeschüttelt.
Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält
10 man einen Rückstand der nach Umkristallisation bei 85 °C schmilzt.
Diesen Rückstand versetzt man mit
200 ml Methanol
30 ml Wasser und
30 ml konz. Natronlauge und erwärmt kurze Zeit auf 50 °C. Nach vollständiger Umsetzung
15 (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie) wird in Eis/HCl eingerührt und mit wenig
Essigester aufgenommen. Nach Zusatz der gleichen Menge Petrolether kristallisieren über
Nacht im Kühlschrank 67 g M-4 vom Fp. 155 °C.

Synthese Kuppler M-21

- 20 0,1 mol Coupler 59 gemäß EP-A-0 119 860 werden in
200 ml Dioxan gelöst vorgelegt und mit einer Lösung von
4 g NaOH in 20 ml Wasser versetzt.
Anschließend werden
25 0,1 mol α -[(3-t-Butyl-4-acetoxy-ethoxy)phenoxy]-myristinsäurechlorid in
50 ml Dioxan langsam zugetropft.
Es wird 30 min bei Raumtemperatur nachgerührt, in
2 l Eis/Wasser eingerührt und mit
200 ml Essigester ausgeschüttelt.
30 Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels
verbleibt ein zähes Öl.
Dieser Rückstand wurde in
200 ml Methanol gelöst mit
40 ml 2 n Natronlauge versetzt und 15 min bei 40 °C gerührt.
35 Anschließend wird in Eis/HCl eingerührt und mit
200 ml Ethylacetat aufgenommen.
Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Ether/Petrolether (1 : 1) umkristallisiert.

Ausbeute: 56,8 g

40 Fp. 96 bis 98 °C

Beispiele für farbfotografische Materialien sind insbesondere Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme und farbfotografische Papiere.

Geeignete Träger zur Herstellung farbfotografischer Materialien sind z.B. Filme und Folien von halbsynthetischen und synthetischen Polymeren, wie Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Polystyrol,

45 Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat und Polycarbonat und mit einer Barytschicht oder α -Olefinpolymerschicht (z.B. Polyethylen) laminiertes Papier. Diese Träger können mit Farbstoffen und Pigmenten, beispielsweise Titandioxid, gefärbt sein. Die Oberfläche des Trägers wird im allgemeinen einer Behandlung unterzogen, um die Adhäsion der fotografischen Emulsionsschicht zu verbessern, beispielsweise einer Corona-Entladung mit nachfolgendem Antrag einer Substratschicht.

50 Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörnchen und Farbkuppler.

55 Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende Polymere ersetzt werden. Synthetische Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere deren Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelati-

neersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Zucker, Stärke oder Alginate. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpropfung von polymerisierbaren

5 Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

Die Bindemittel sollen über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch Umsetzung mit geeigneten Härtungsmitteln genügend widerstandsfähige Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen.

10 Die vorzugsweise verwendete Gelatine kann durch sauren oder alkalischen Aufschluß erhalten sein. Es kann auch oxidierte Gelatine verwendet werden. Die Herstellung solcher Gelatinen wird beispielsweise in The Science and Technology of Gelatine, herausgegeben von A.G. Ward und A. Courts, Academic Press 1977, Seite 295 ff beschrieben. Die jeweils eingesetzte Gelatine soll einen möglichst geringen Gehalt an fotografisch aktiven Verunreinigungen enthalten (Inertgelatine). Gelatinen mit hoher Viskosität und niedriger
15 Quellung sind besonders vorteilhaft.

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid kann als Halogenid Chlorid, Bromid oder Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 15 mol-% aus Iodid, zu 0 bis 100 mol-% aus Chlorid und zu 0 bis 100 mol-% aus Bromid bestehen. Im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrfilmen werden
20 üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrpapier üblicherweise Silberchloridbromidemulsionen mit hohem Chloridanteil bis zu reinen Silberchloridemulsionen verwendet. Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen,
25 deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt wenigstens 5:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kernes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kernes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke wesentlich größer als 5:1 ist, z.B. 12:1 bis 30:1.

30 Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 µm und 2,0 µm, die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als ± 30% von der mittleren Korngröße abweichen. Die
35 Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenztriazol oder Silberbehenat.

Es können zwei oder mehrere Arten von Silberhalogenidemulsionen, die getrennt hergestellt werden, als Mischung verwendet werden.

40 Die Emulsionsschichten wie auch andere nicht-lichtempfindliche Schichten können in der üblichen Weise mit bekannten Härtungsmitteln, insbesondere mit carboxylgruppenaktivierenden Härtungsmitteln wie Carbamoylpiperidiniumsalzen (z.B. gemäß DE-A-22 25 230, DE-A-23 17 677, DE-A-24 39 551), gehärtet sein.

Üblicherweise enthalten farbfotografische Silberhalogenidmaterialien mindestens je eine Silberhalogenidemulsionsschicht für die Aufzeichnung von Licht jedes der drei Spektralbereiche Rot, Grün und Blau. Zu
45 diesem Zweck können die fotografischen Emulsionen unter Verwendung von Methinfarbstoffen oder anderen Farbstoffen spektral sensibilisiert werden. Besonders geeignete Farbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe und komplexe Merocyaninfarbstoffe.

50 Eine Übersicht über die als Spektralsensibilisatoren geeigneten Polymethinfarbstoffe, deren geeignete Kombinationen und supersensibilisierend wirkenden Kombinationen enthält Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel IV.

Insbesondere sind die folgenden Farbstoffe - geordnet nach Spektralgebieten - geeignet:

1. als Rotsensibilisatoren

55 9-Ethylcarbocyanine mit Benzthiazol, Benzeselenazol oder Naphthothiazol als basische Endgruppen, die in 5- und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy, Carbalkoxy, Aryl substituiert sein können sowie 9-Ethyl-naphthoxathia- bzw. -selenacarbocyanine und 9-Ethyl-naphthothiaoxa- bzw. -benzimidazocarbocyanine, vorausgesetzt, daß die Farbstoffe mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff tragen.

2. als Grünsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzoxazol, Naphthoxazol oder einem Benzoxazol und einem Benzthiazol als basische Endgruppen sowie Benzimidazocarbocyanine, die ebenfalls weiter substituiert sein können und ebenfalls mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff enthalten müssen.

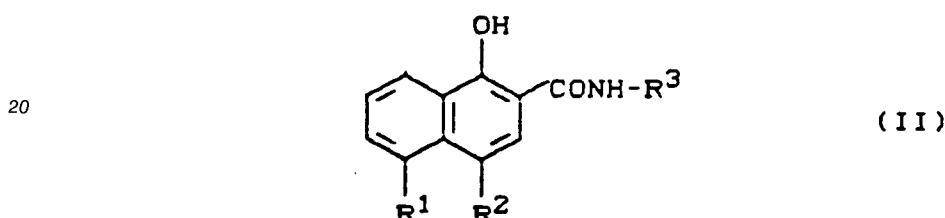
3. als Blausensibilisatoren

5 symmetrische oder asymmetrische Benzimidazo-, Oxa-, Thia- oder Selenacyanine mit mindestens einer Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Kern, sowie Apomerocyanine mit einer Rhodaningeruppe.

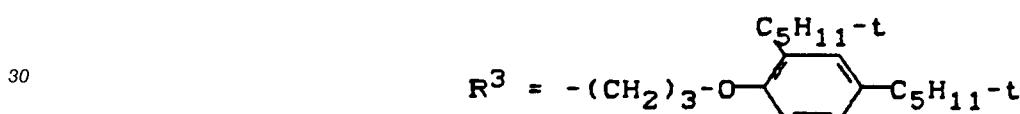
Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromiden.

10 Den unterschiedlich sensibilisierten Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten Schicht befinden können. Gewöhnlich werden den rotempfindlichen Schichten Cyankuppler, den grünempfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

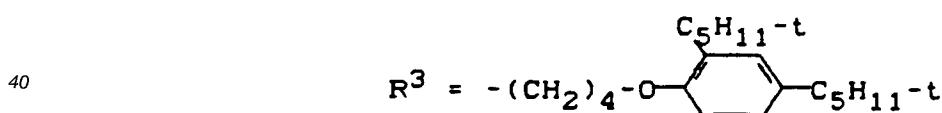
15 Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp; geeignete Beispiele hierfür sind



25 C-1: $R^1, R^2 = H;$

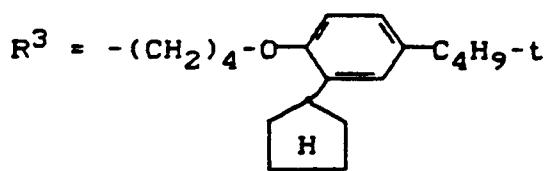


35 C-2: $R^1 = -NHCOOCH_2-CH(CH_3)_2; R^2 = H; R^3 = -(CH_2)_3-OC_{12}H_{25}$
 C-3: $R^1 = H; R^2 = -OCH_2-CH_2-SO_2CH_3; R^3 = -C_{16}H_{33}$
 C-4: $R^1 = H; R^2 = -OCH_2-CONH-(CH_2)_2-OCH_3;$



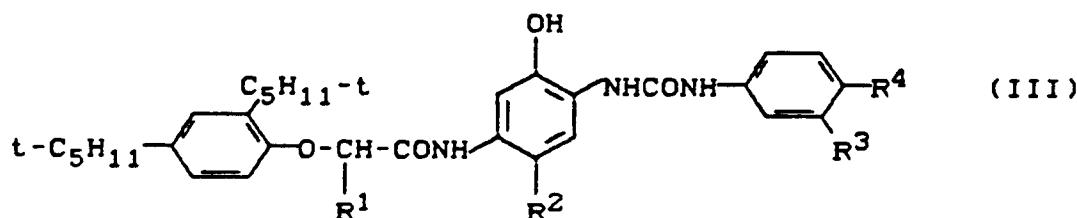
45 C-5: $R^1, R^2 = H;$

50 C-6: $R^1, R^2 = H;$



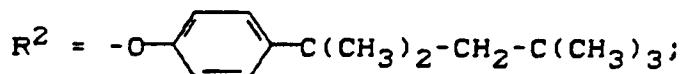
5

10 C-7: R¹ = H; R² = Cl; R³ = -C(C₂H₅)₂-C₂₁H₄₃
 C-8: R¹ = H; R² = -O-CH₂-CH₂-S-CH(COOH)-C₁₂H₂₅ R³ = Cyclohexyl



20

25 C-9: $R^1 = -C_4H_9$; $R^2 = H$; $R^3 = -CN$; $R^4 = Cl$
 C-10: $R^1 = -C_4H_9$; $R^2 = H$; $R^3 = H$; $R^4 = -SO_2CHF_2$
 C-11: $R^1 = -C_4H_9$;



30

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

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

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

35

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

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

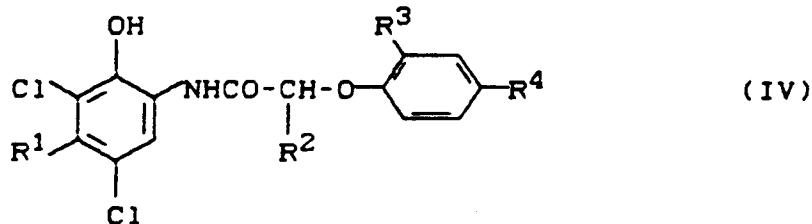
C-16: $R^1 = -C_2H_5$; $R^2, R^3 = H$; $R^4 = -SO_2CH_2-Cl$

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

$$\text{C-18: } R^1 = -C_4H_9; R^2, R^3 = H; R^4 = -S$$

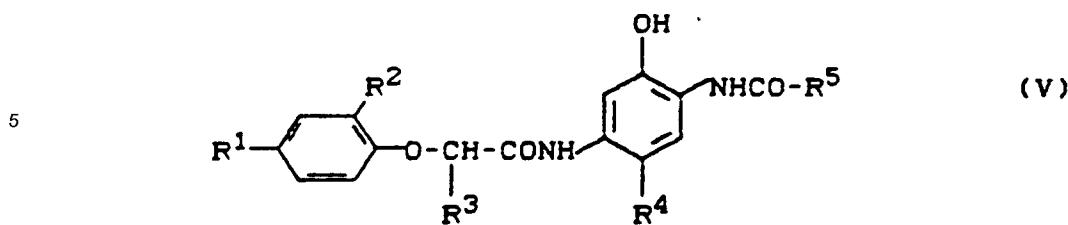
40

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



50

55 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: $R^1, R^2 = -C_2H_5; R^3, R^4 = -C_5H_{11-t}$
 C-23: $R^1 = -C_2H_5; R^2 = -C_4H_9; R^3, R^4 = -C_5H_{11-t}$
 C-24: $R^1 = -C_2H_5; R^2 = -C_4H_9; R^3, R^4 = -C_4H_9-t$

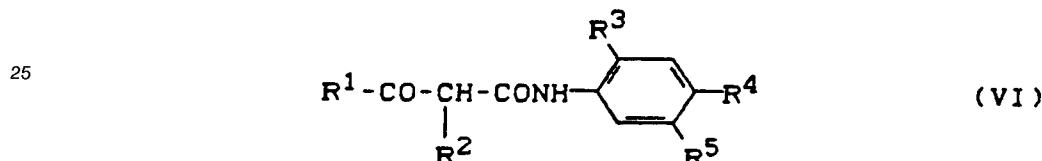


10

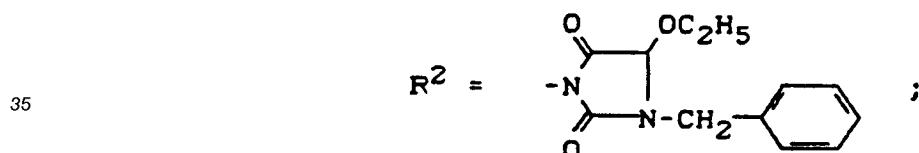
- C-25: $R^1, R^2 = -C_5H_{11-t}$; $R^3 = -C_4H_9$; $R^4 = H$; $R^5 = -C_3F_7$
 C-26: $R^1 = -NHSO_2-C_4H_9$; $R^2 = H$; $R^3 = -C_{12}H_{25}$; $R^4 = Cl$; $R^5 = \text{Phenyl}$
 C-27: $R^1, R^2 = -C_5H_{11-t}$; $R^3 = -C_3H_7-i$; $R^4 = Cl$; $R^5 = \text{Pentafluorophenyl}$
 C-28: $R^1 = -C_5H_{11-t}$; $R^2 = Cl$; $R^3 = -C_6H_{13}$; $R^4 = Cl$; $R^5 = -2\text{-Chlorphenyl}$

15 Zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes enthält das Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung mindestens einen Magentakuppler der Formel (I), z.B. einen Magentakuppler der Formeln M-1 bis M-63.

20 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



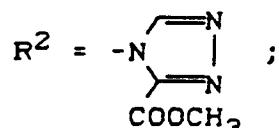
30 Y-1: $R^1 = -C_4H_9-t$;



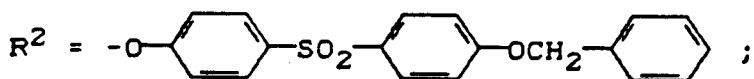
40 $R^3 = Cl$; $R^4 = H$;



Y-2 : $R^1 = -C_4H_9-t$;



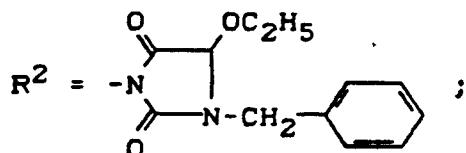
55 $R^3 = -OC_{16}H_{33}$; $R^4 = H$; $R^5 = -SO_2NHCH_3$
 Y-3: $R^1 = -C_4H_9-t$;



5

Y-4: $R^3 = \text{Cl}$; $R^4 = \text{H}$; $R^5 = -\text{NHSO}_2-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$
 $R^1 = -\text{C}_4\text{H}_9-t;$

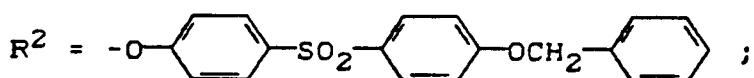
10



15

Y-5: $R^3 = \text{Cl}$; $R^4 = \text{H}$; $R^5 = -\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$
 $R^1 = -\text{C}_4\text{H}_9-t;$

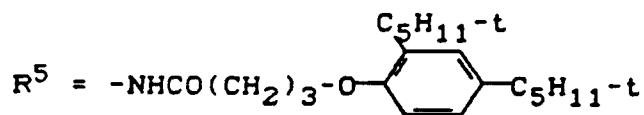
20



25

$R^3 = \text{Cl}$; $R^4 = \text{H}$;

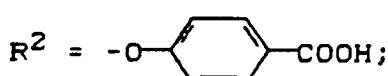
25



30

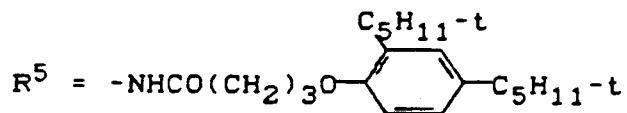
Y-6: $R^1 = -\text{C}_4\text{H}_9-t;$

35



$R^3 = \text{Cl}$; $R^4 = \text{H}$;

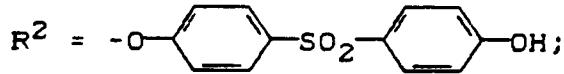
40



45

Y-7: $R^1 = -\text{C}_4\text{H}_9-t;$

50

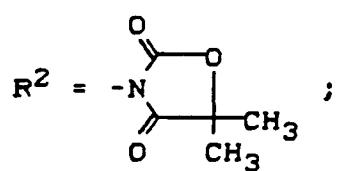


$R^3 = \text{Cl}$; $R^4 = \text{H}$; $R^5 = -\text{NHSO}_2-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$

Y-8: $R^1 = -\text{C}_4\text{H}_9-t;$

55

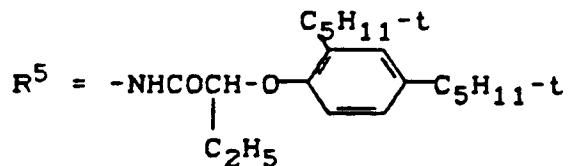
5



10

10

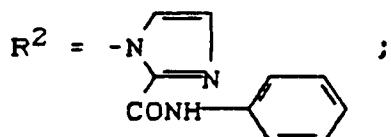
15



$$Y-9: \quad R^1 = -C_4H_9-t;$$

20

25

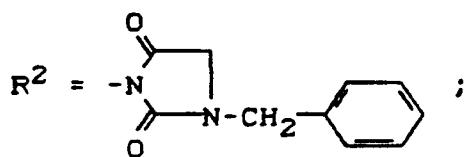


Y-10: $R^3 = -OC_{16}H_{33}$; $R^4 = H$; $R^5 = -SO_2NHCOC_2H_5$
 $R^1 = -C_4H_9-t$;

30

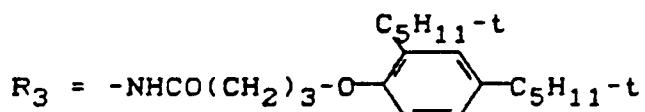
1

35



$$R^3 = Cl; R^4 = H$$

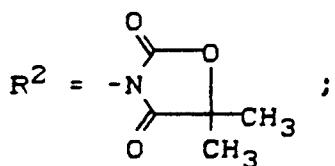
40



45

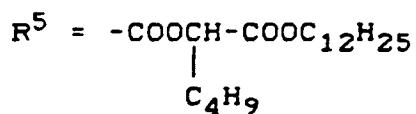
$$Y-11: \quad R^1 = -C_4H_9-t;$$

50

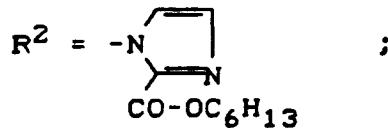


55

$R^3 = Cl; R^4 = H;$



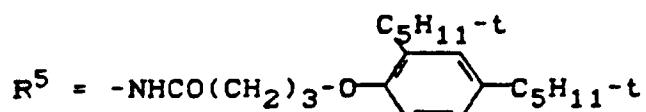
5

Y-12: R¹ = -C₄H₉-t;

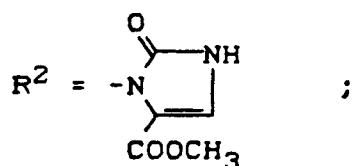
15

R³ = Cl; R⁴ = H;

20



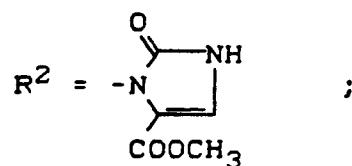
25

Y-13: R¹ = -C₄H₉-t;

35

R³ = -OC₁₆H₃₃; R⁴ = H; R⁵ = -SO₂NHCH₃

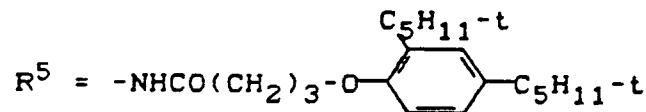
40

Y-14: R¹ = -C₄H₉-t;

50

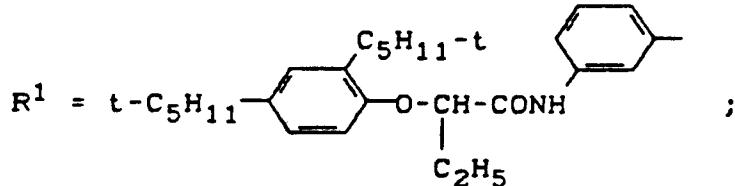
R³ = Cl; R⁴ = H;

55



Y-15:

5

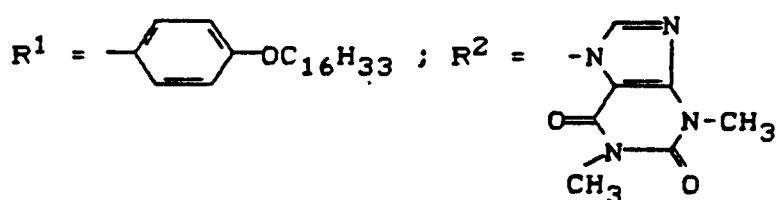


10

 $R^2, R^4, R^5 = H; R^3 = -\text{OCH}_3$

Y-16:

15

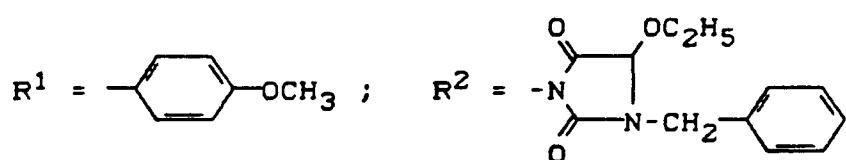


20

 $R^3, R^5 = -\text{OCH}_3; R^4 = H$

Y-17:

25

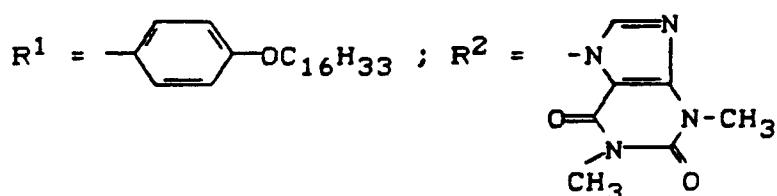


30

 $R^3 = \text{Cl}; R^4 = H; R^5 = -\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$

Y-18:

35

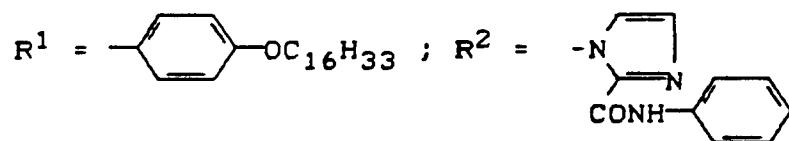


40

 $R^3 = \text{Cl}; R^4, R^5 = -\text{OCH}_3$

Y-19:

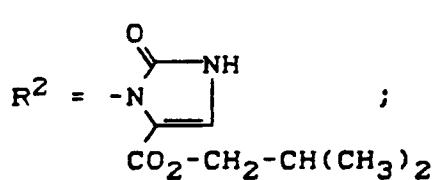
45



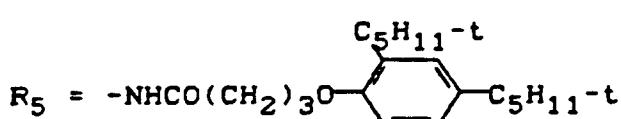
50

 $R^3 = -\text{OCH}_3; R^4 = H; R^5 = -\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Y-20:

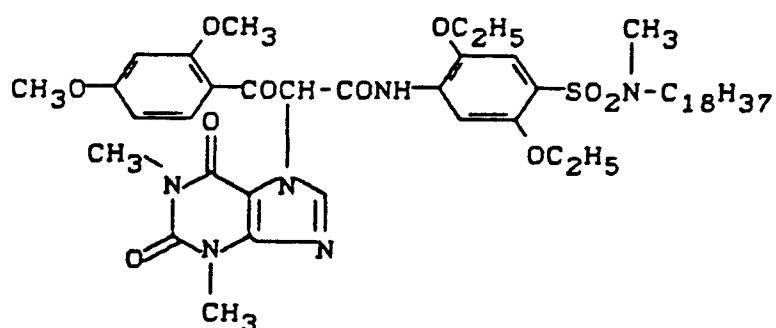


$R^3 = -OCH_3$; $R^4 = H$;



20

Y-21:

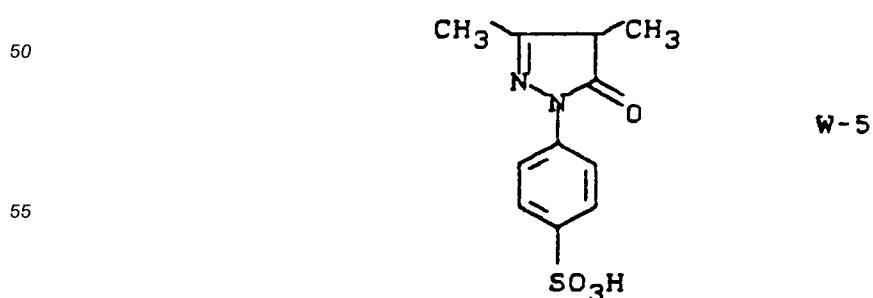
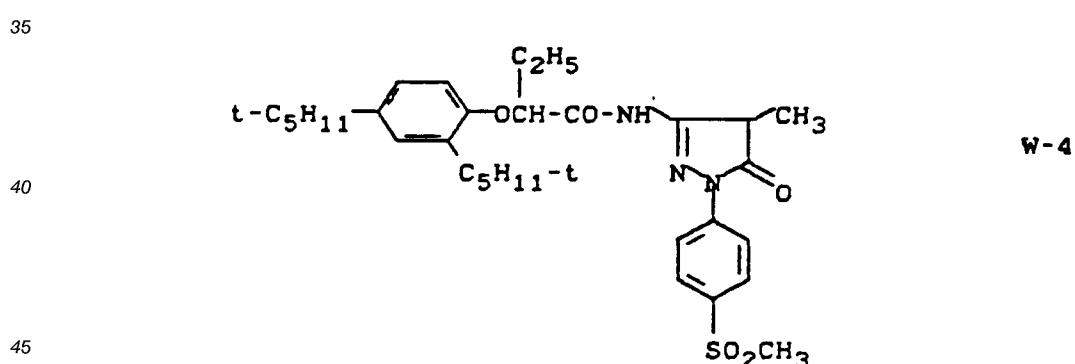
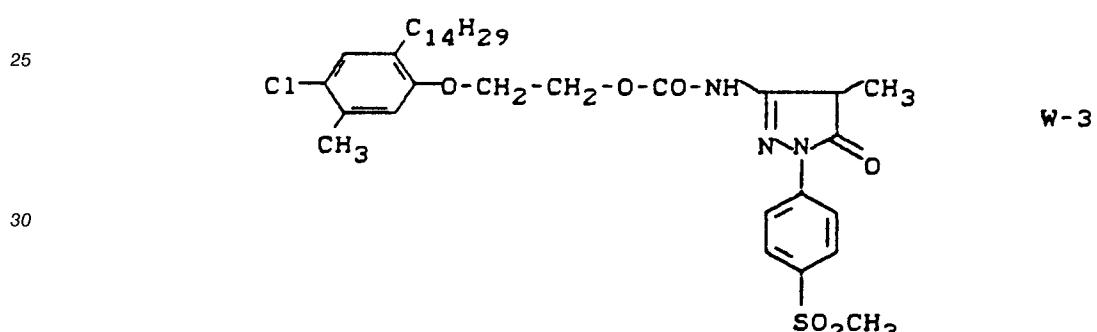
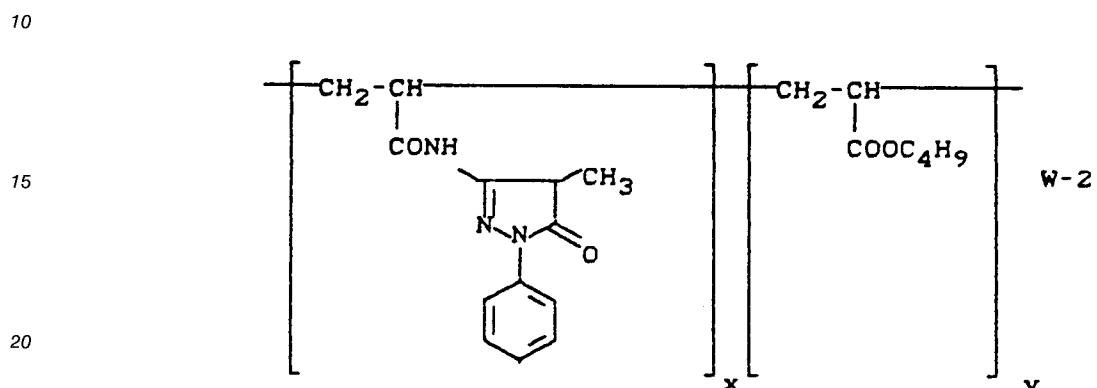
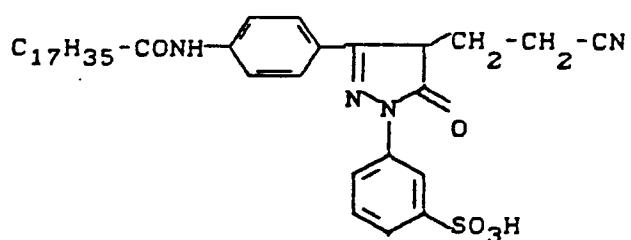


35

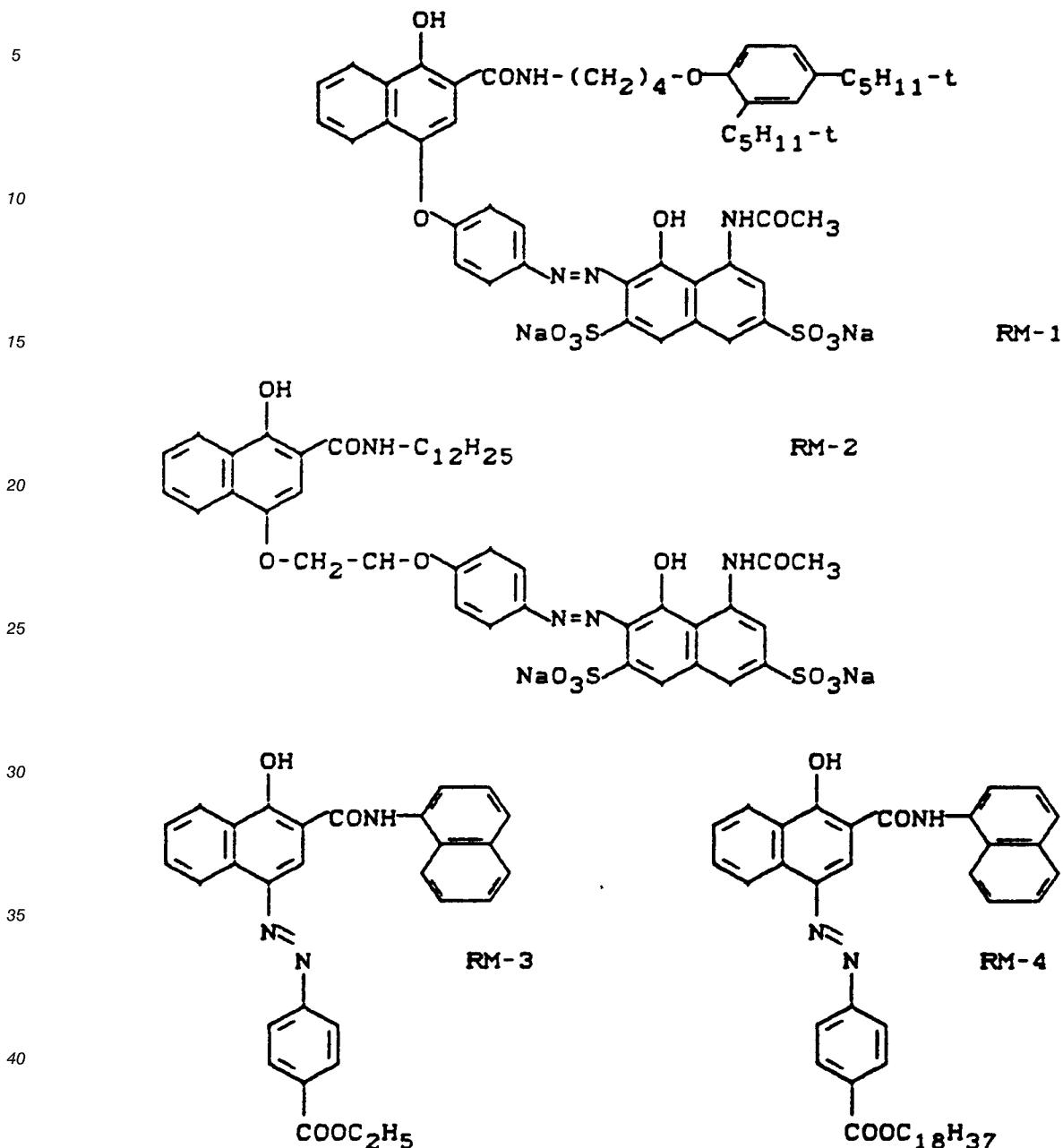
Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind solche 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.

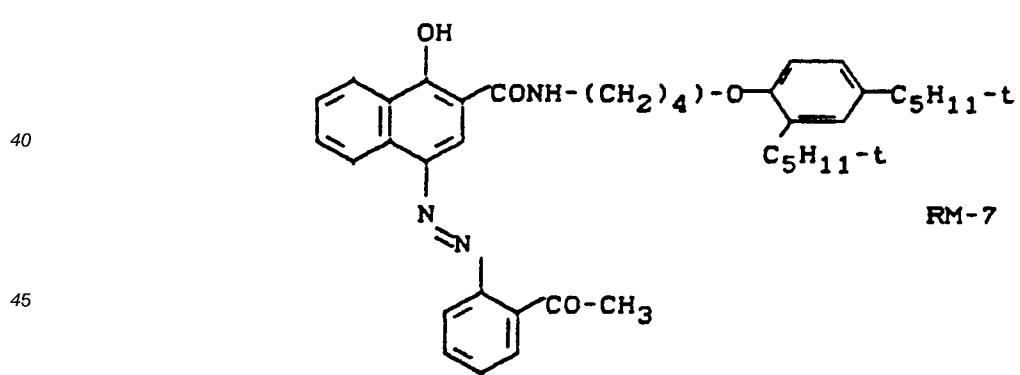
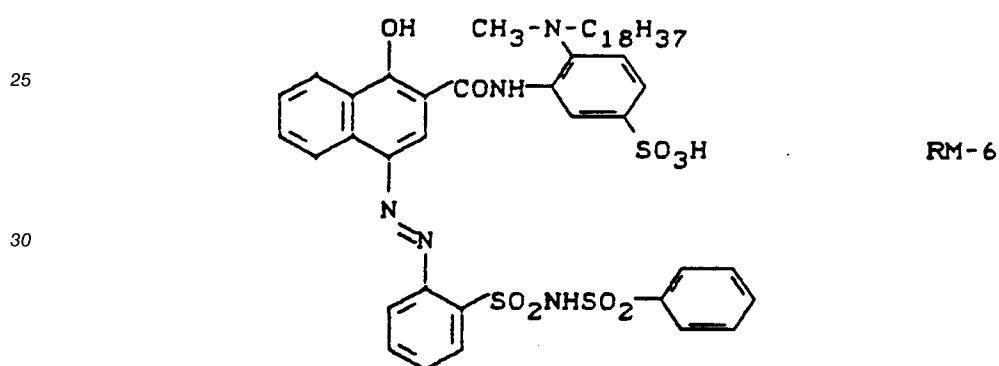
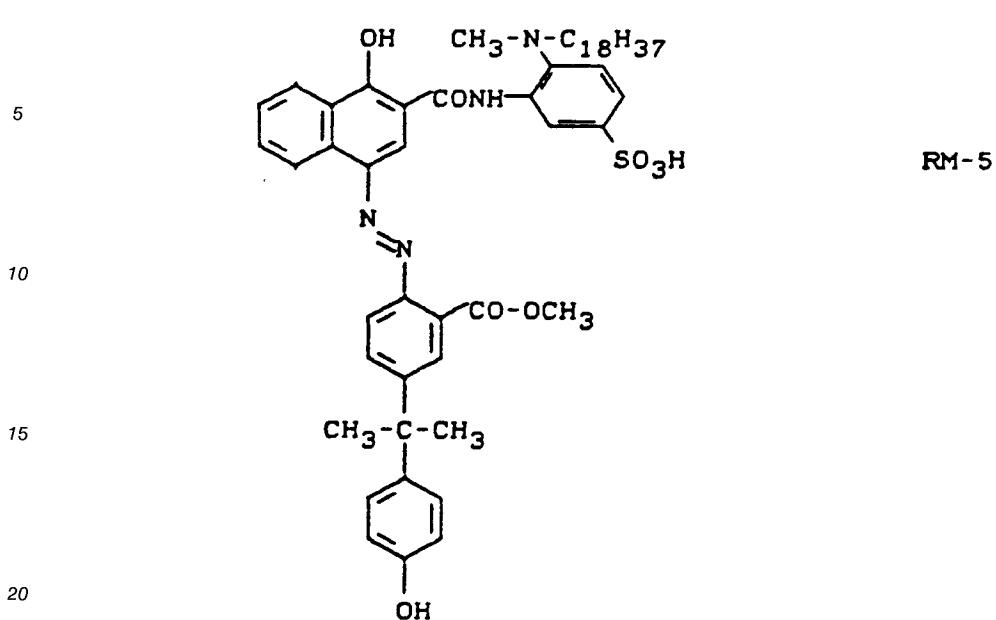
50 Beispiele für Weißkuppler sind:

55



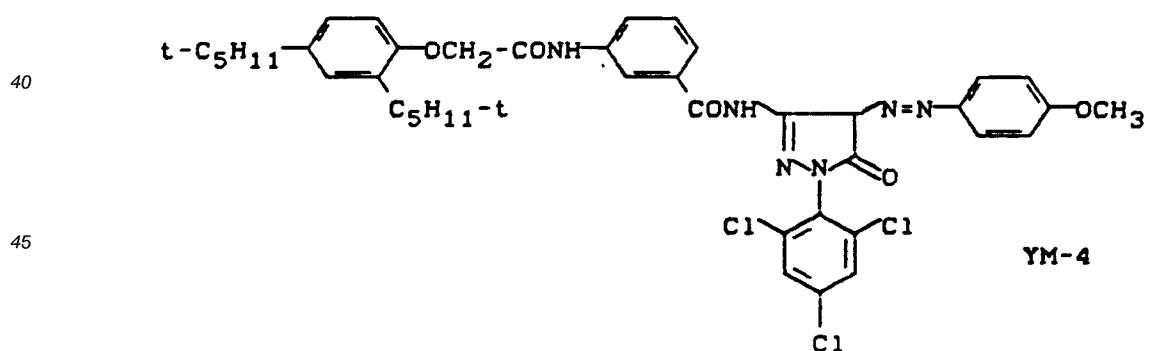
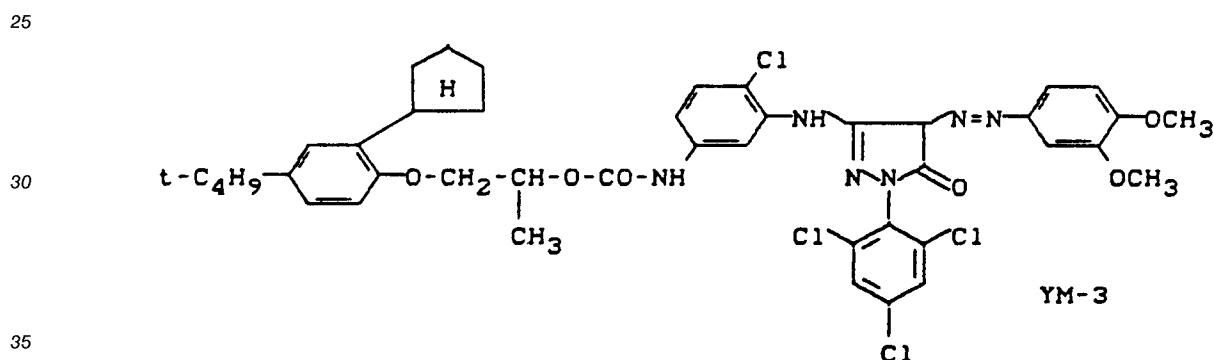
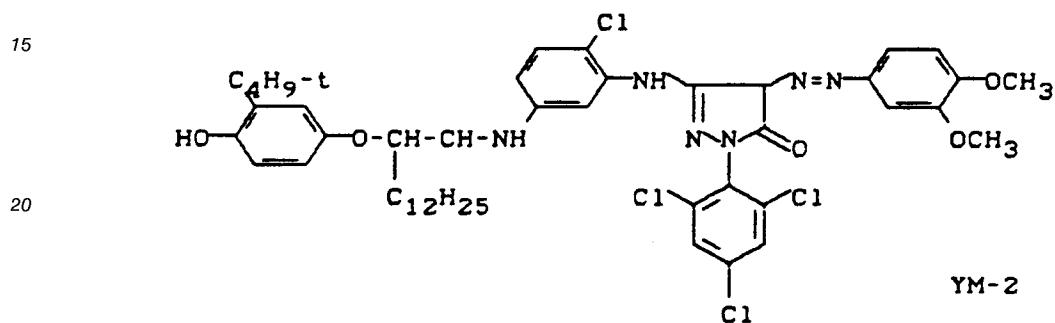
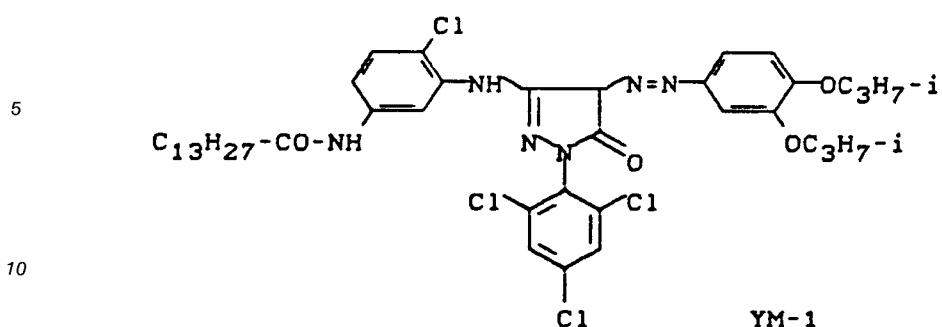
Beispiele für Maskenkuppler sind

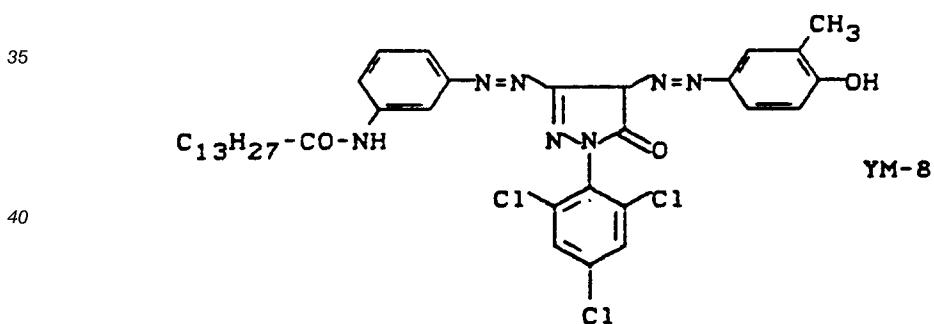
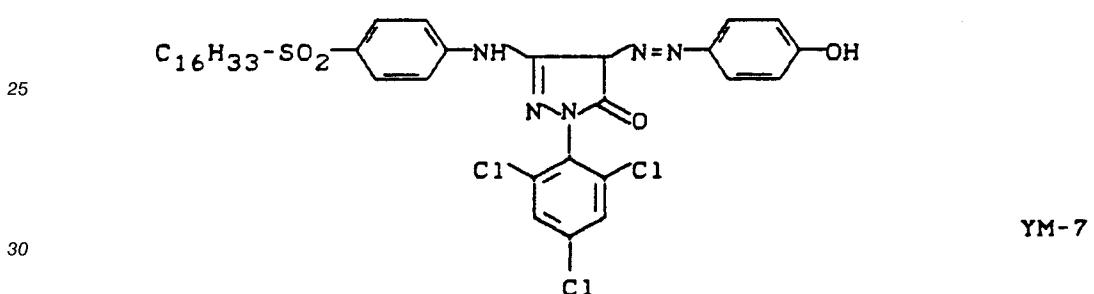
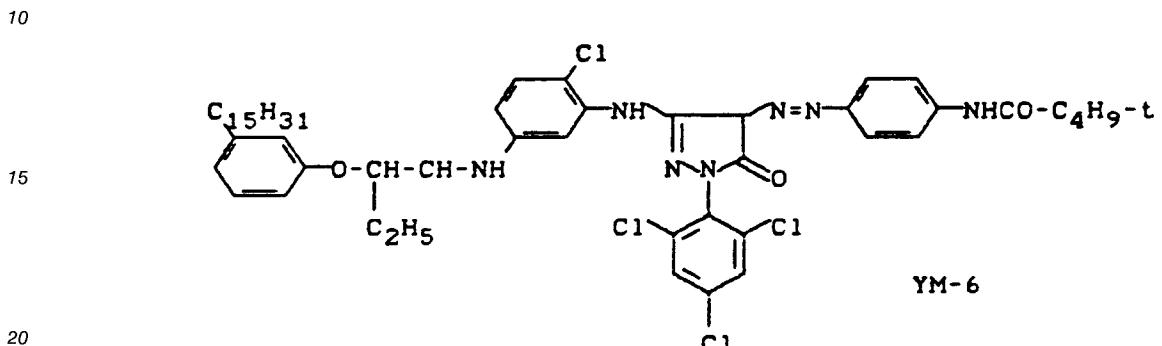
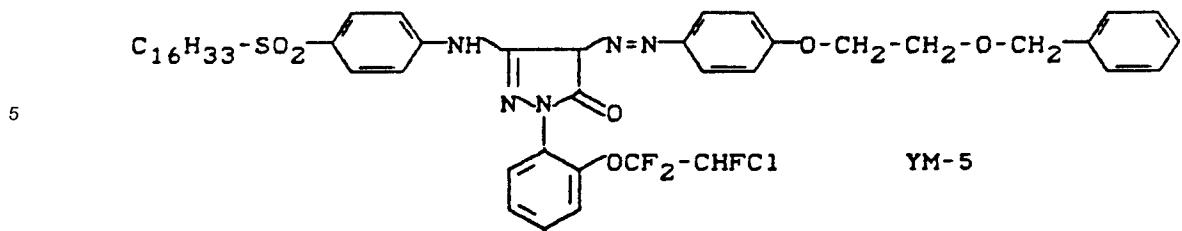


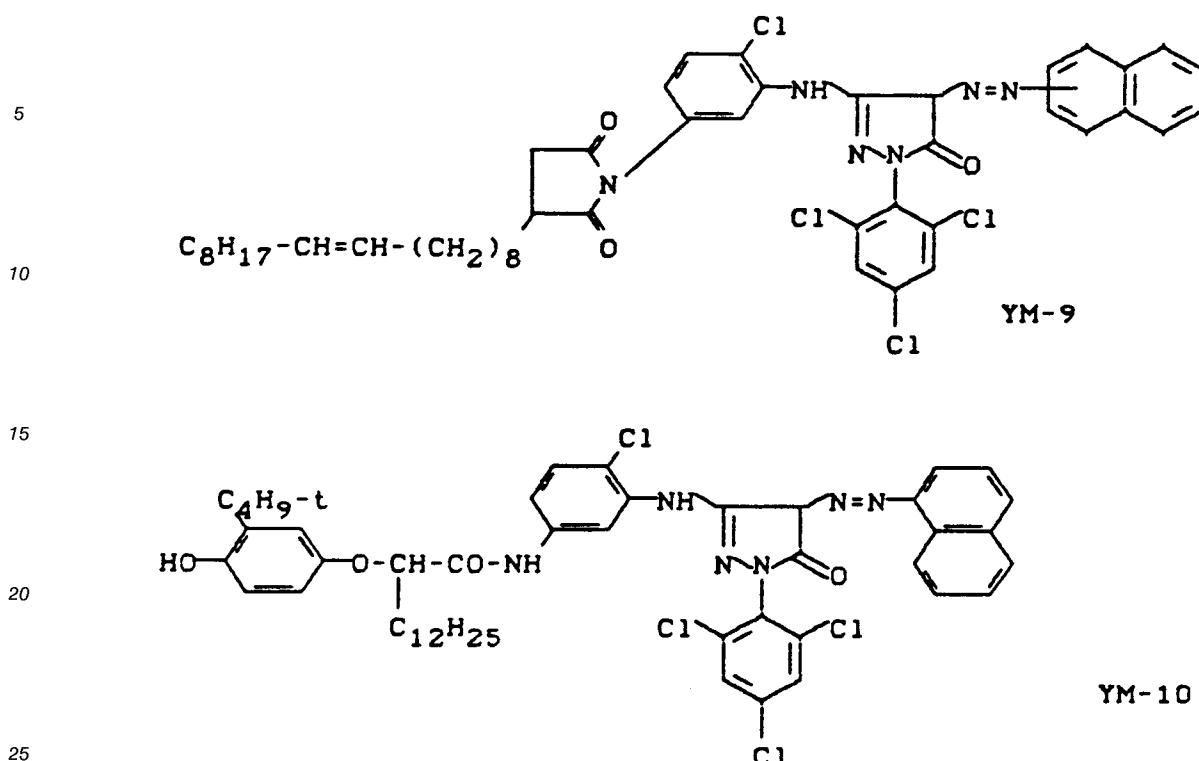


50

55







DIR-Kuppler, die Entwicklungsinhibitoren vom Azotyp, z.B. Triazole und Benzotriazole freisetzen, sind in DE-A-24 14 006, 26 10 546, 26 59 417, 27 54 281, 28 42 063, 36 26 219, 36 30 564, 36 36 824, 36 44 416 beschrieben. Weitere Vorteile für die Farbwiedergabe, d.h. Farbtrennung und Farbreinheit, und für die Detailwiedergabe, d.h. Schärfe und Körnigkeit, sind mit solchen DIR-Kupplern zu erzielen, die z.B. den Entwicklungsinhibitor nicht unmittelbar als Folge der Kupplung mit einem oxidierten Farbentwickler abspalten, sondern erst nach einer weiteren Folgereaktion, die beispielsweise mit einer Zeitsteuergruppe erreicht wird. Beispiele dafür sind in DE-A-28 55 697, 32 99 671, 38 18 231, 35 18 797, in EP-A-0 157 146 und 0 204 175, in US-A-4 146 396 und 4 438 393 sowie in GB-A-2 072 363 beschrieben.

DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor freisetzen, der im Entwicklerbad zu im wesentlichen fotografisch unwirksamen Produkten zersetzt wird, sind beispielsweise in DE-A-32 09 486 und in EP-A-0 167 168 und 0 219 713 beschrieben. Mit dieser Maßnahme wird eine störungsfreie Entwicklung und Verarbeitungskonstanz erreicht.

Bei Einsatz von DIR-Kupplern, insbesondere von solchen, die einen gut diffusionsfähigen Entwicklungsinhibitor ab spalten, lassen sich durch geeignete Maßnahmen bei der optischen Sensibilisierung Verbesserungen der Farbwiedergabe, z.B. eine differenziertere Farbwiedergabe, erzielen, wie beispielsweise in EP-A-0 115 304, 0 167 173, GB-A-2 165 058, DE-A-37 00 419 und US-A-4 707 436 beschrieben.

Die DIR-Kuppler können in einem mehrschichtigen fotografischen Material den unterschiedlichsten Schichten zugesetzt werden, z.B. auch lichtunempfindlichen oder Zwischenschichten. Vorzugsweise werden sie jedoch den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten zugesetzt, wobei die charakteristischen Eigenschaften der Silberhalogenidemulsion, z.B. deren Iodidgehalt, die Struktur der Silberhalogenidkörner oder deren Korngrößenverteilung von Einfluß auf die erzielten fotografischen Eigenschaften sind. Der Einfluß der freigesetzten Inhibitoren kann beispielsweise durch den Einbau einer Inhibitorfängerschicht gemäß DE-A-24 31 223 begrenzt werden. Aus Gründen der Reaktivität oder Stabilität kann es vorteilhaft sein, einen DIR-Kuppler einzusetzen, der in der jeweiligen Schicht, in der er eingebracht ist, eine von der in dieser Schicht zu erzeugenden Farbe abweichende Farbe bei der Kupplung bildet.

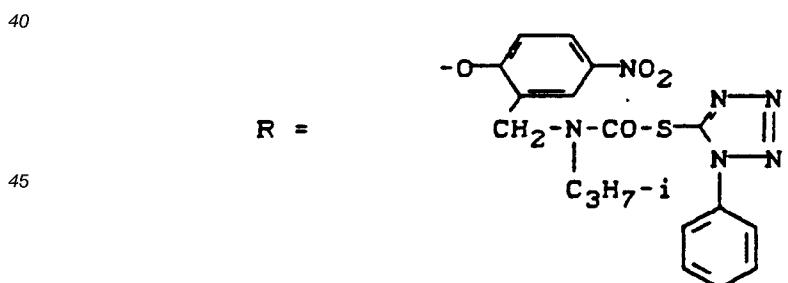
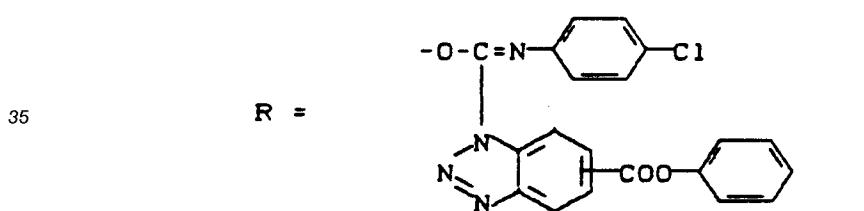
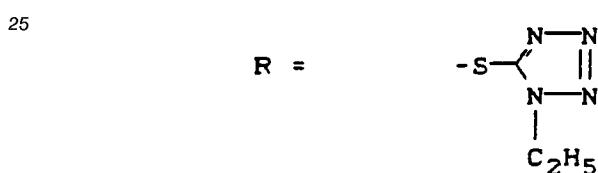
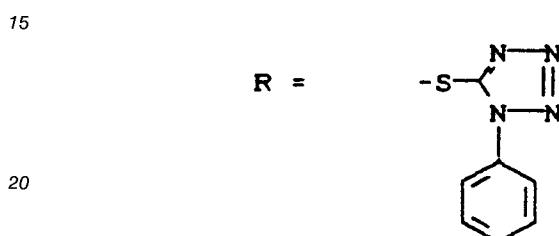
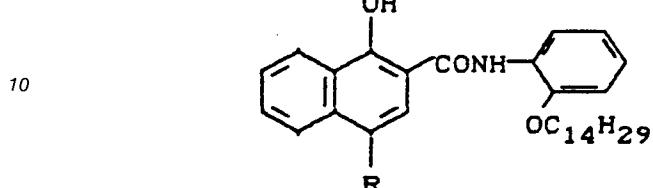
Zur Steigerung der Empfindlichkeit, des Kontrastes und der maximalen Dichte können vor allem DAR- bzw. FAR-Kuppler eingesetzt werden, die einen Entwicklungsbeschleuniger oder ein Schleiermittel abspalten. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise in DE-A-25 34 466, 32 09 110, 33 33 355, 34 10 616, 34 29 545, 34 41 823, in EP-A-0 089 834, 0 110 511, 0 118 087, 0 147 765 und in US-A-4 618 572 und 4 656 123 beschrieben.

Als Beispiel für den Einsatz von BAR-Kuppler (Bleach Accelerator Releasing Coupler) wird auf EP-A-

193 389 verwiesen.

Es kann vorteilhaft sein, die Wirkung einer aus einem Kuppler abgespaltenen fotografisch wirksamen Gruppe dadurch zu modifizieren, daß eine intermolekulare Reaktion dieser Gruppe nach ihrer Freisetzung mit einer anderen Gruppe gemäß DE-A-35 06 805 eintritt.

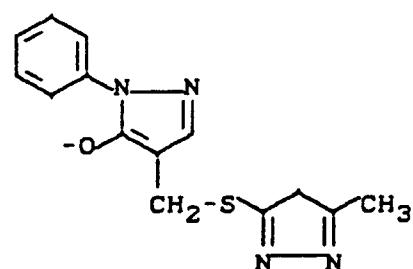
5 Beispiele für DIR-Kuppler sind:



50

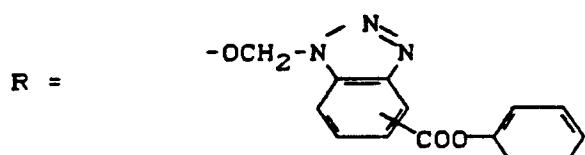
55

5



10

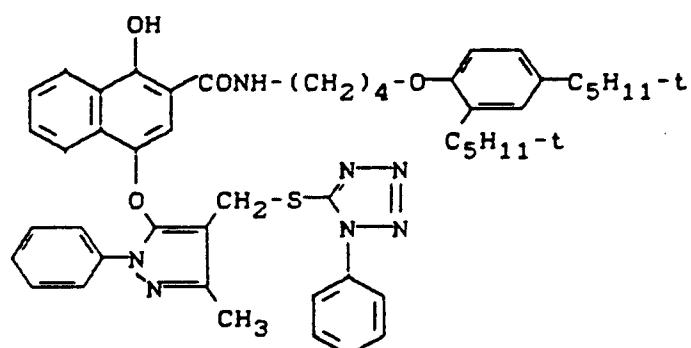
15



20

25

30



35

40

45

50

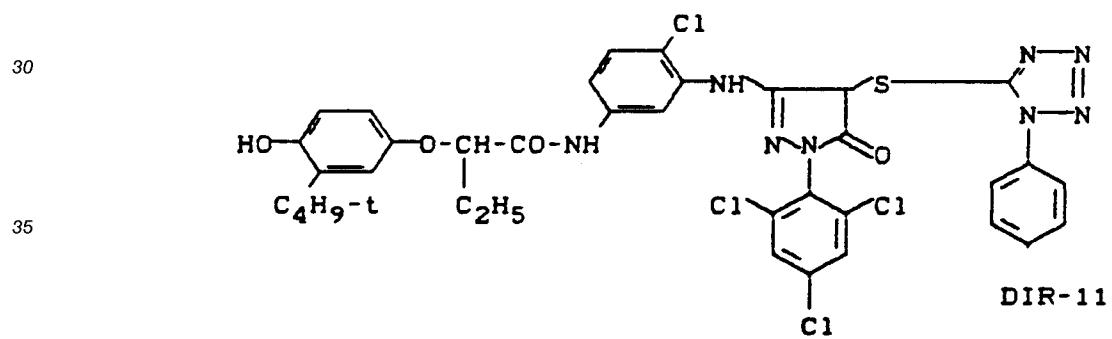
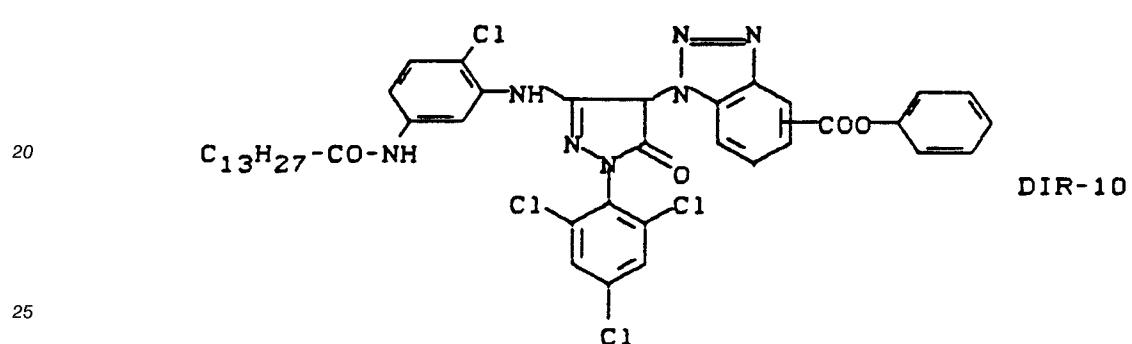
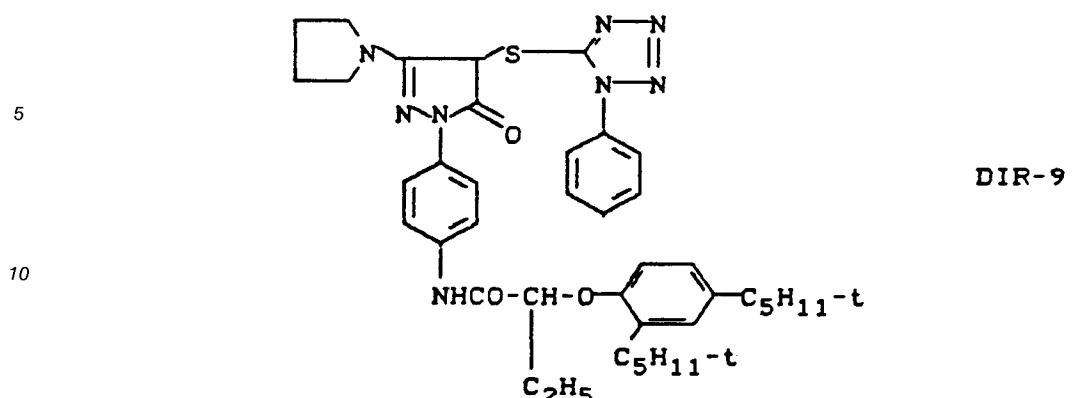
55

DIR-5

DIR-6

DIR-7

DIR-8



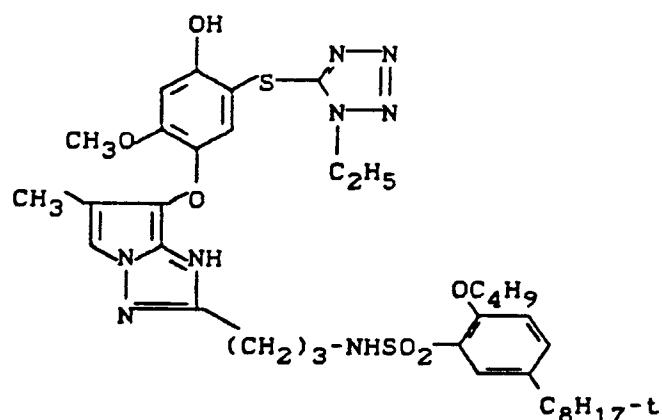
40

45

50

55

5

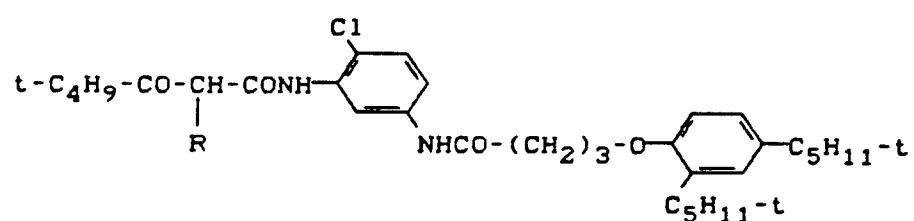


DIR-12

10

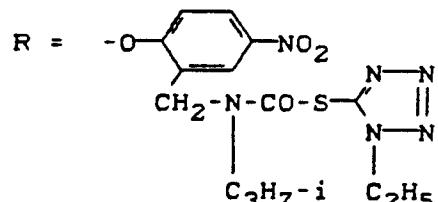
15

20



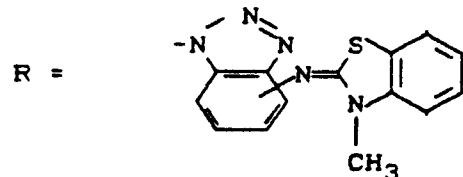
25

30



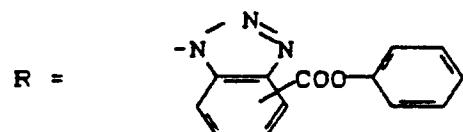
DIR-13

35



DIR-14

40

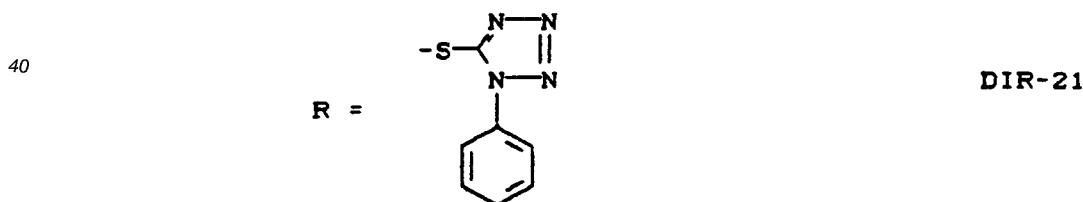
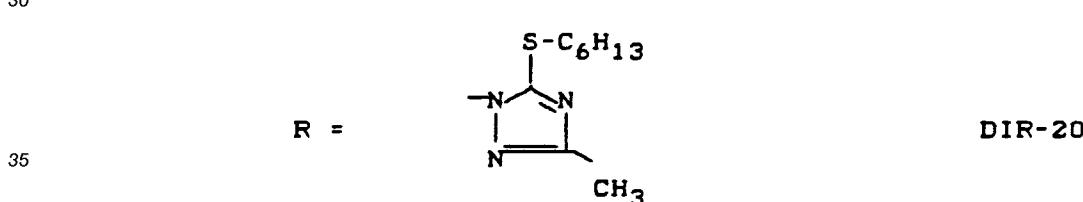
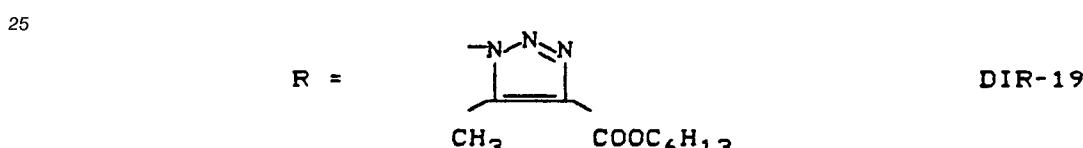
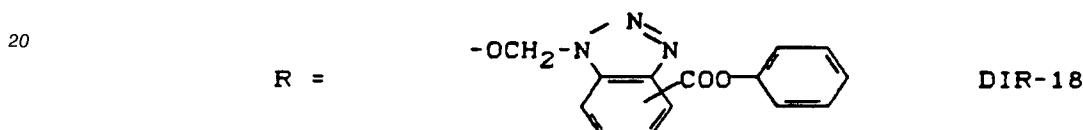
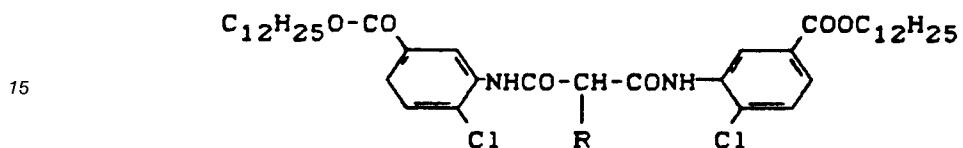
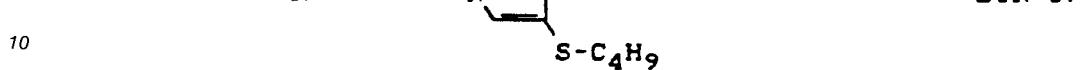


DIR-15

45

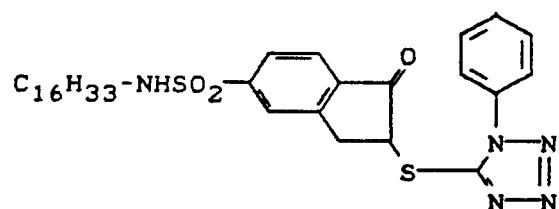
50

55

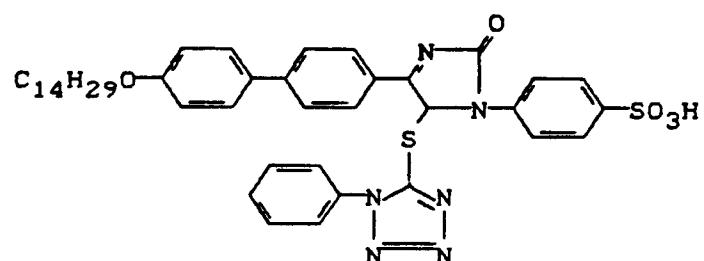


50

55



10

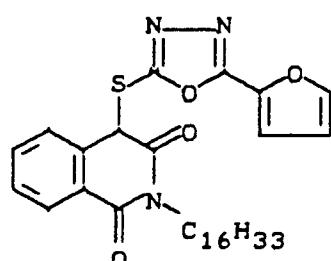


15

20

25

30

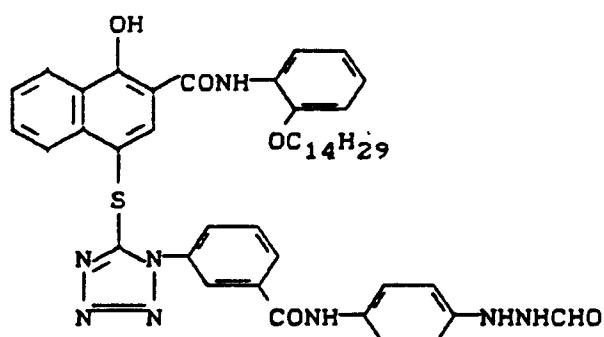


Beispiele für DAR-Kuppler

35

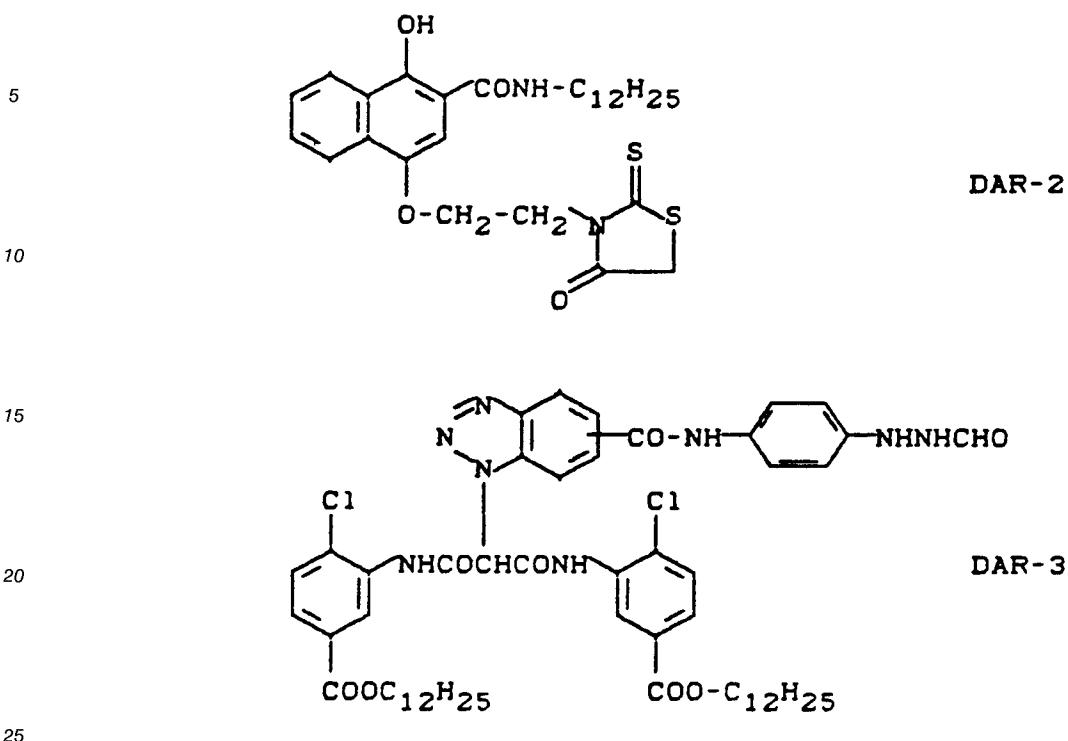
40

45



50

55



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, sind auch solche DIR-, DAR- bzw. FAR-Kuppler geeignet, 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).

Das Material kann weiterhin von Kupplern verschiedene Verbindungen enthalten, die beispielsweise einen Entwicklungsinhibitor, einen Entwicklungsbeschleuniger, einen Bleichbeschleuniger, einen Entwickler, ein Silberhalogenidlösungsmittel, ein Schleiermittel oder ein Antischleiermittel in Freiheit setzen können, beispielsweise sogenannte DIR-Hydrochinone und andere Verbindungen, wie sie beispielsweise in US-A-4 636 546, 4 345 024, 4 684 604 und in DE-A-31 45 640, 25 15 213, 24 47 079 und in EP-A-198 438 beschrieben sind. Diese Verbindungen erfüllen die gleiche Funktion wie die DIR-, DAR- oder FAR-Kuppler, außer daß sie keine Kupplungsprodukte bilden.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise in DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4 080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogenidemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine Emulsion hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittels hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

50 Methoden zum Einbringen von in Wasser im wesentlichen unlöslichen Verbindungen durch Mahlverfahren sind beispielsweise in DE-A-26 09 741 und DE-A-26 09 742 beschrieben.

Hydrophobe Verbindungen können auch unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, sogenannten Ölbildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise in US-A-2 322 027, US-A-2 801 170, US-A-2 801 171 und EP-A-0 043 037 beschrieben. Geeignete Ölbildner für die erfindungsgemäßen Magentakuppler sind beispielsweise in DE-A-39 18 547 beschrieben.

Anstelle der hochsiedenden Lösungsmittel können Oligomere oder Polymere, sogenannte polymere Ölbindner Verwendung finden.

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden.

Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-25 41 230, DE-A-25 41 274, DE-A-28 35 856, EP-A-0 014 921, EP-A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113.

Die diffusionsfeste Einlagerung anionischer wasserlöslicher Verbindungen (z.B. von Farbstoffen) kann auch mit Hilfe von kationischen Polymeren, sogenannten Beizenpolymeren erfolgen.

5 Geeignete Ölbildner sind z.B. Phthalsäurealkylester, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoësäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderivate und Kohlenwasserstoffe.

Beispiele für geeignete Ölbildner sind Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Decylphthalat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat, Tricyclohexylphosphat,

10 Tri-2-ethylhexylphosphat, Tridecylphosphat, Tributoxyethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Di-2-ethylhexylphenylphosphat, 2-Ethylhexylbenzoat, Dodecylbenzoat, 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat, Diethyldodecanmid, N-Tetradecylpyrrolidon, Isostearylalkohol, 2,4-Di-t-amylphenol, Dioctylacetat, Glycerintributyrat, Isostearyllactat, Trioctylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-t-octylanilin, Paraffin, Dodecylbenzol und Diisopropynaphthalin.

15 Jede der unterschiedlich sensibilisierten, lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Dabei sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger häufig näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine

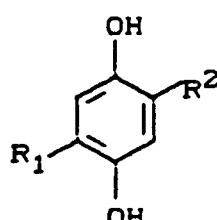
20 nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet.

Bei geeignet geringer Eigenempfindlichkeit der grünbzw. rotempfindlichen Schichten kann man unter Verzicht auf die Gelbfilterschicht andere Schichtanordnungen wählen, bei denen auf den Träger z.B. die blauempfindlichen, dann die rotempfindlichen und schließlich die grünempfindlichen Schichten folgen.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht 25 lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidationsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

30 Geeignete Mittel, die auch Scavenger oder EOP-Fänger genannt werden, werden in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel VII, 17 842 (Feb. 1979) und 18 716 (Nov. 1979), Seite 650 sowie in EP-A-0 069 070, 0 098 072, 0 124 877, 0 125 522 beschrieben.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind:



45

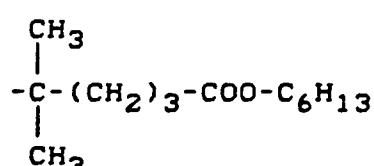
50

55

5 $R_1, R_2 = -C_8H_{17}-t$

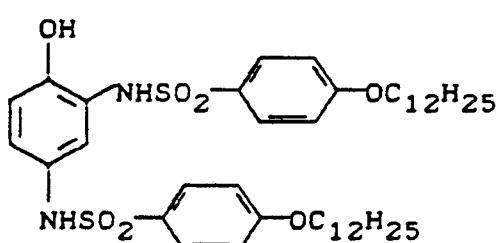
10 $-C_{12}H_{25}-s$

15 $-C_6H_{13}-t$



20 $-C_8H_{17}-s$

25 $-C_{15}H_{31}$

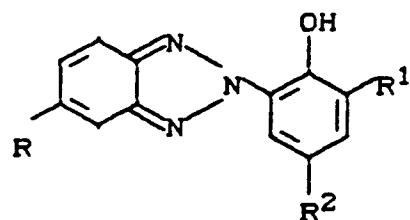


30 Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung vor, so können sich diese hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft unterscheiden. Im allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit von Träger entfernt angeordnet sein als die Teilschicht mit geringerer Empfindlichkeit. Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung können zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z.B. durch Schichten anderer spektraler Sensibilisierung getrennt sein. So können z.B. alle hochempfindlichen und alle niedrigempfindlichen Schichten jeweils zu einem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A-19 58 709, DE-A-25 30 645, DE-A-26 22 922).

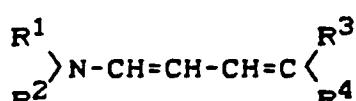
40 Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstands- halter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min}-Farbstoffe, Zusätze zur Ver- besserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißtönungsstabilisierung sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

45 UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Ben- zotriazolverbindungen (US-A-3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A-3 314 794 und 3 352 681), Benzophenonverbindungen (JP-A-2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A-3 705 805 und 3 707 375), 50 Butadienverbindungen (US-A-4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A-3 700 455).

Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind

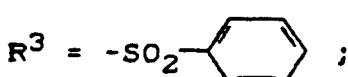


- 10
- UV-1 R, R¹ = H; R² = -C₄H₉-t
 UV-2 R = H; R¹, R² = -C₄H₉-t
 UV-3 R = H; R¹, R² = -C₅H₁₁-t
 UV-4 R = H; R¹ = -C₄H₉-s; R² = -C₄H₉-t
 15 UV-5 R = Cl, R¹ = -C₄H₉-t; R² = -C₄H₉-s
 UV-6 R = Cl; R¹, R² = -C₄H₉-t
 UV-7 R = Cl, R¹ = -C₄H₉-t; R² = -CH₂-CH₂-COOC₈H₁₇
 UV-8 R = H; R = -C₁₂H₂₅-i; R² = -CH₃
 UV-9 R, R¹, R² = -C₄H₉-t
 20 UV-10

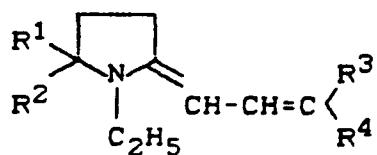


- UV-11 R¹, R² = -C₆H₁₃-n; R³, R⁴ = -CN
 UV-12 R¹, R² = -C₂H₅;

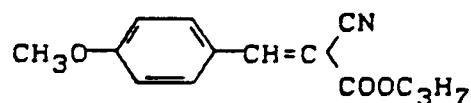
- 30
- UV-13 R⁴ = -CO-OC₈H₁₇
 UV-14 R¹, R² = -C₂H₅;
- 35



- 45
- UV-14 R₄ = -COO-C₁₂H₂₅
 UV-15 R¹, R² = -CH₂=CH-CH₂; R³, R⁴ = -CN



- 55
- UV-16 R¹, R² = H; R³ = -CN; R⁴ = -CO-NHC₁₂H₂₅
 UV-17 R¹, R² = -CH₃; R³ = -CN; R⁴ = -CO-NHC₁₂H₂₅
 UV-18



5

Es können auch ultraviolettabSORbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des α -Naphtholtyps) und ultraviolettabSORbierende Polymere verwendet werden. Diese UltraviolettabSORbentien können durch Beizen in einer speziellen Schicht fixiert sein.

10 Für sichtbares Licht geeignete Filterfarbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azofarbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel V, in US-A-2 632 701, 3 269 840 und in GB-A-852 075 und 1 319 763 beschrieben.

15 Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung die vom Träger am weitesten entfernte Schicht darstellen, können fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer Natur enthalten, z.B. als Mattierungsmittel oder als Abstandshalter (DE-A-33 31 542, DE-A-34 24 893, Research Disclosure 17 643, (Dez. 1978), Kapitel XVI).

20 Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 μm . Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkaliunlöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilöslichen im allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad aus dem fotografischen Material entfernt werden. Beispiele für geeignete Polymere sind Polymethylmethacrylat, Copomere aus Acrylsäure und Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

25 Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers (Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole, sterische gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Amino-phenole, sterisch gehinderte Amine, Derivate mit veresterten oder verätherten phenolischen Hydroxylgruppen, Metallkomplexe.

30 Verbindungen, die sowohl eine sterisch gehinderte Amin-Partialstruktur als auch eine sterisch gehinderte Phenol-Partialstruktur in einem Molekül aufweisen (US-A-4 268 593), sind besonders wirksam zur Verhinderung der Beeinträchtigung von gelben Farbbildern als Folge der Entwicklung von Wärme, Feuchtigkeit und Licht. Um die Beeinträchtigung von purpurroten Farbbildern, insbesondere ihre Beeinträchtigung 35 als Folge der Einwirkung von Licht, zu verhindern, sind Spiroindane (JP-A-159 644/81) und Chromane, die durch Hydrochinondiether oder -monoether substituiert sind (JP-A-89 835/80) besonders wirksam.

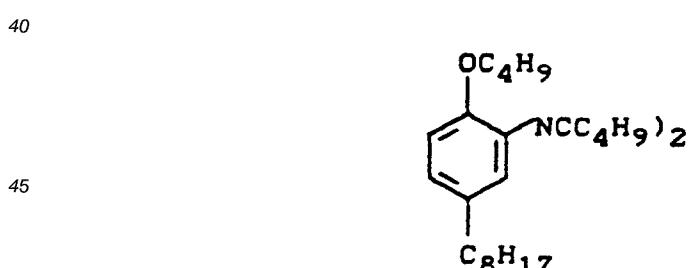
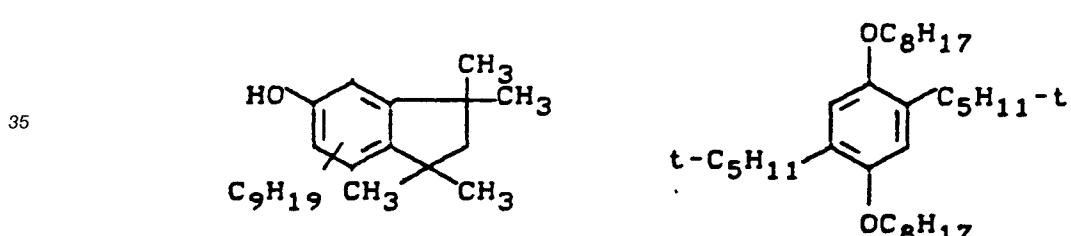
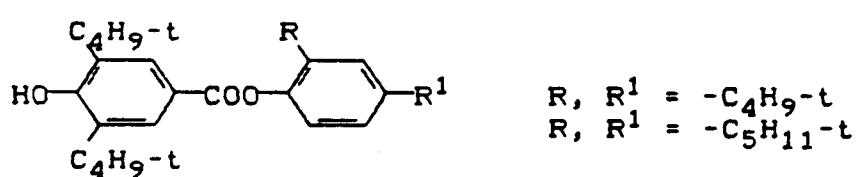
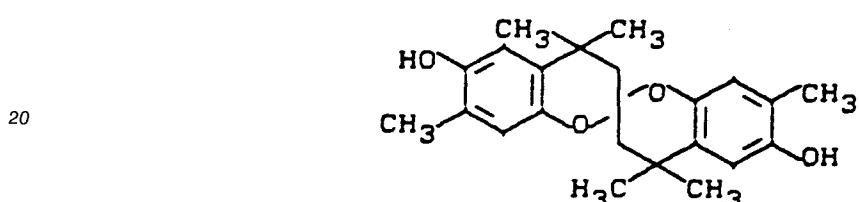
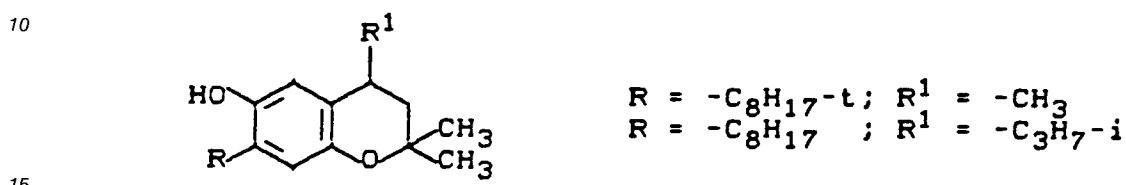
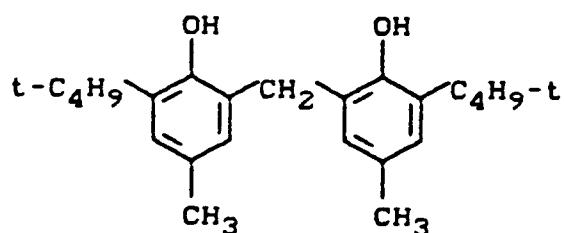
Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind:

40

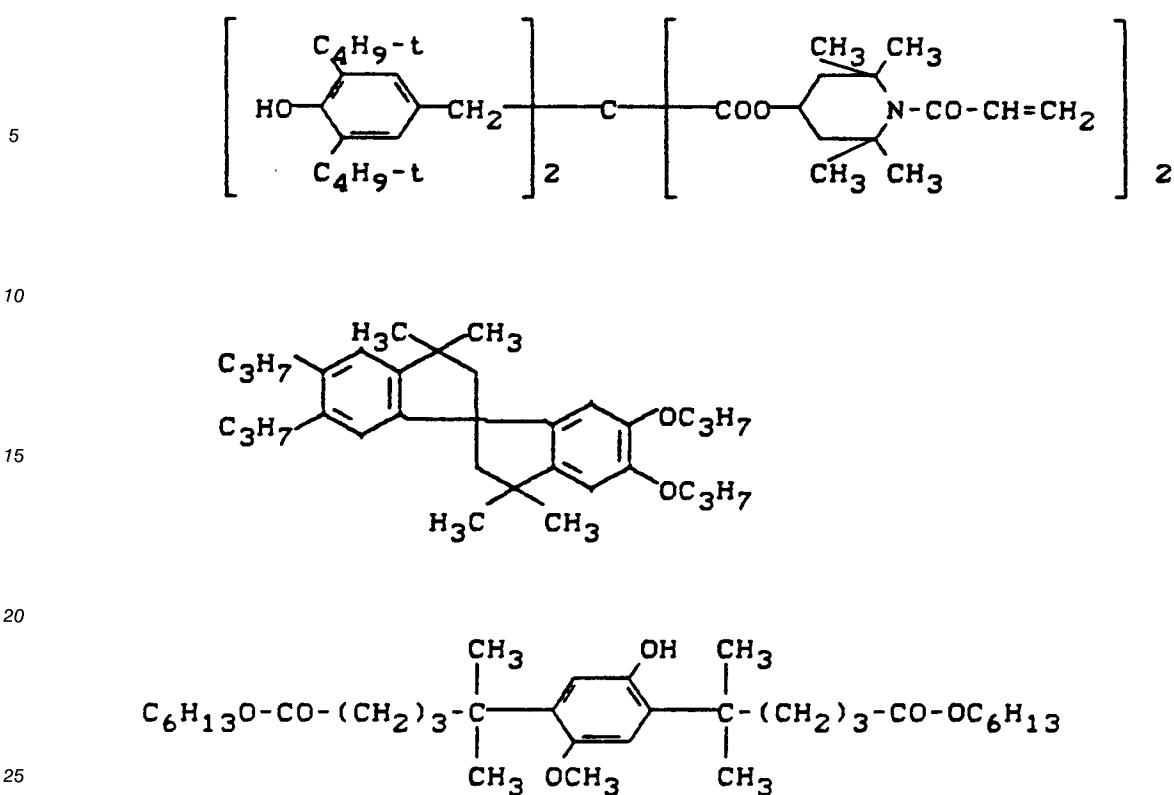
45

50

55



55



sowie die als EOP-Fänger aufgeführten Verbindungen.

Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien werden üblicherweise durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren

30 und Wässern oder durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Stabilisieren ohne nachfolgende Wässerung verarbeitet, wobei Bleichen und Fixieren zu einem Verarbeitungsschritt zusammengefaßt sein können. Als Farbentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklerverbindungen sind aromatische, mindestens eine primäre Aminogruppe 35 enthaltende Verbindungen vom p-Phenyldiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenyldiamine wie N,N-Diethyl-p-phenyldiamin, 1-(N-Ethyl-N-methansulfonamidoethyl)-3-methyl-p-phenyldiamin, 1-(N-Ethyl-N-hydroxyethyl)-3-methyl-p-phenyldiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenyldiamin. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) und G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

40 Nach der Farbentwicklung kann ein saures Stopbad oder eine Wässerung folgen.

Üblicherweise wird das Material unmittelbar nach der Farbentwicklung gebleicht und fixiert. Als Bleichmittel können z.B. Fe(III)-Salze und Fe(III)-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen-(III)-Komplexe von Aminopolycarbon-45 säuren, insbesondere z.B. von Ethylenediamintetraessigsäure, Propylenediamintetraessigsäure, Diethylenetriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylenediamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignete als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z.B. Wasserstoffperoxid.

Auf das Bleichfixierbad oder Fixierbad folgt meist eine Wässerung, die als Gegenstromwässerung 50 ausgeführt ist oder aus mehreren Tanks mit eigener Wasserzufuhr besteht.

Günstige Ergebnisse können bei Verwendung eines darauf folgenden Schlußbades, das keinen oder nur wenig Formaldehyd enthält, erhalten werden.

Die Wässerung kann aber durch ein Stabilisierbad vollständig ersetzt werden, das üblicherweise im Gegenstrom geführt wird. Dieses Stabilisierbad übernimmt bei Formaldehydzusatz auch die Funktion eines 55 Schlußbades.

Bei Farbumkehrmaterialien erfolgt zunächst eine Entwicklung mit einem Schwarz-Weiß-Entwickler, dessen Oxidationsprodukt nicht zur Reaktion mit den Farbkupplern befähigt ist. Es schließt sich eine diffuse Zweitbelichtung und dann Entwicklung mit einem Farbentwickler, Bleichen und Fixieren an.

BeispieleBeispiel 1

5 10 g Kuppler werden mit 10 g Dibutylphthalat und 20 g Ethylacetat gelöst und dann in 100 g einer 10 %igen Gelatinelösung, die 0,5 % Dodecylbenzolsulfonat enthält, in üblicher Weise einemulgiert. Danach wird das Ethylacetat abgedampft.

Das erhaltene Emulgat wird einer blausensibilisierten Silberchloridemulsion zugefügt, so daß die Mischung danach pro 1 g AgNO_3 1,3 g Kuppler enthält.

10 Die Gießlösung wird dann nach Zusatz eines Netzmittels auf ein mit Polyethylen beschichtetes Papier mit 0,55 g AgNO_3/m^2 aufgetragen. Darüber wird eine Gelatineschutzschicht mit 0,8 g Gelatine/ m^2 vergossen.

Auf die vergossene Schicht wird eine Härtungsschicht aus 400 mg Gelatine und 400 mg Soforthärtungsmittel [CAS Reg.-No. 65 411-50-1] gegossen. Der Schichtverband wird bei 50 bis 60 °C getrocknet.

15 Nach Trocknung wird auf das Papier ein

$\frac{3}{\sqrt{2}}$ -Stufenkeil

20 hinter einem Blaufilter aufbelichtet und wie folgt verarbeitet:

a) Farbentwickler - 45 s - 35 °C

25	Triethanolamin NN-Diethylhydroxylamin Diethylenglykol 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methansulfonamidoethyl-anilin-sulfat	9,0 g 6,0 g 0,05 g 6,0 g
30	Kaliumsulfit Triethylenglykol Kaliumcarbonat Kaliumhydroxid Ethylendiamintetraessigsäure-di-Na-Salz	0,2 g 0,05 g 22,0 g 0,4 g 2,2 g
35	auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 9,2.	

b) Bleichfixierbad - 45 s - 35 °C

40

45	Ammoniumthiosulfat Natriumhydrogensulfit Ammoniumacetat Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz) Ammoniak 25 %ig Essigsäure	75 g 13,5 g 2,0 g 57,0 g 9,5 g 9,0 g
50	auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 5,5.	

c) Wässern - 2 min - 33 °C

Anschließend werden die so erhaltenen Keile verschieden lange Zeiten mit einem Xenontestgerät bestrahlt.

Anschließend werden die bei verschiedenen Ausgangsdichten (0,5, 1,0, 1,5 D_{max}) verbliebenen Restdichten gemessen und in % Rückgang, bezogen auf die Ausgangsdichten (Tabelle 1) angegeben.

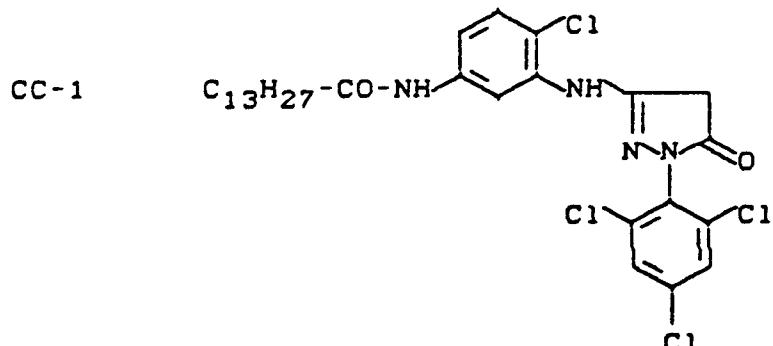
Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Kuppler einen geringeren Farbdichteverlust

erleiden und nach Bestrahlung deutlich höhere Restdichten aufweisen.

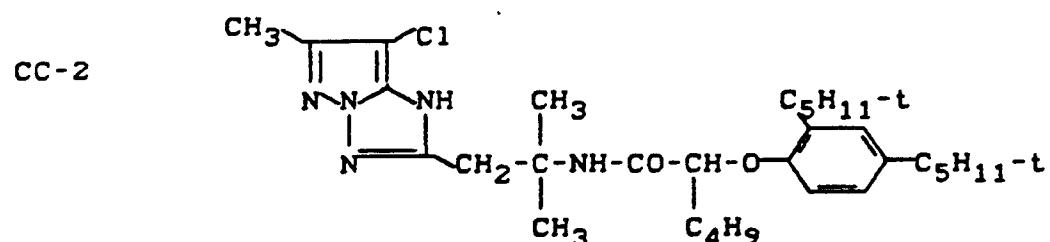
Darüberhinaus fällt beim Vergleichskuppler CC-1 die wesentlich schlechtere Farbwiedergabe infolge höherer Gelb-Nebendichten auf.

Es wurden folgende Vergleichskuppler verwendet:

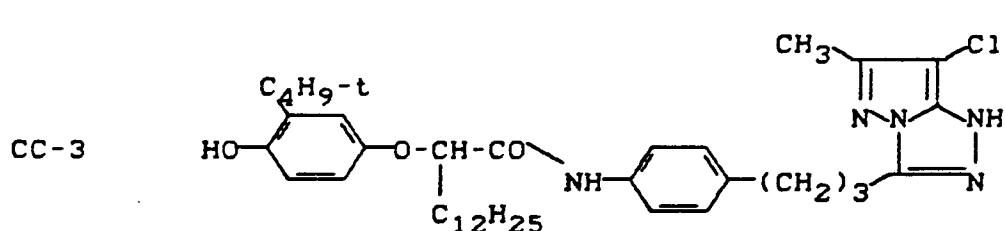
5



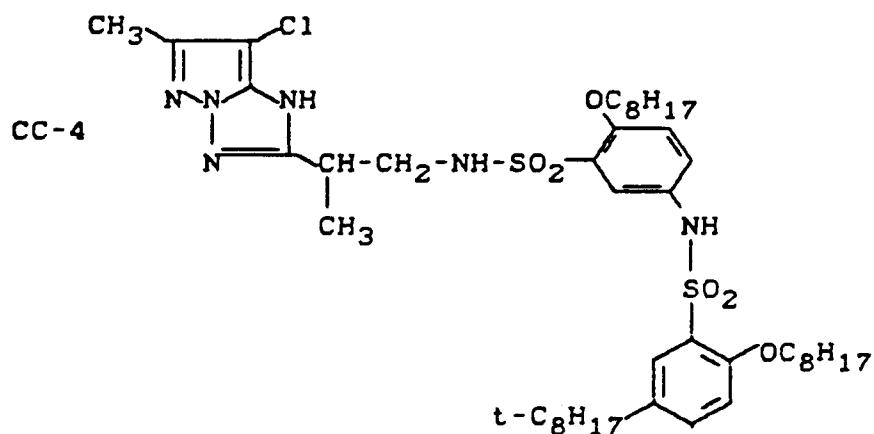
10



25



35



45

55

Tabelle 1

Dichte	4,8 x 10 ⁶ lux · h			9,6 x 10 ⁶ lux · h			14,4 x 10 ⁶ lux · h					
	0,5	1,0	1,5	D _{max}	0,5	1,0	1,5	D _{max}	0,5	1,0	1,5	D _{max}
CC-1	65	62	55	40	75	84	90	89	-	-	-	-
CC-2	56	50	53	43	66	75	76	70	70	81	81	70
CC-3	57	52	53	40	60	68	70	70	68	70	72	73
CC-4	63	64	62	42	71	71	73	75	80	80	78	73
M-4	50	57	48	38	55	62	63	58	60	61	63	58
M-5	51	53	49	40	58	60	61	57	61	60	59	57
M-21	54	58	52	43	55	59	60	54	59	57	56	60
M-27	53	54	56	40	58	57	61	55	60	61	62	58

Beispiel 2

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, welches für einen Schnellverarbeitungsprozeß geeignet ist, wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger auf beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier

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.

5 Schichtaufbau

Schicht 1 (Substratschicht):

0,2 g Gelatine

10 Schicht 2 (blauempfindliche Schicht):

blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm),
aus 0,5 g AgNO₃, mit
1,38 g Gelatine

15 0,7 g Gelbkuppler Y-12

0,2 g Weißkuppler W-6

0,7 g Trikresylphosphat (TKP)

Schicht 3 (Schutzschicht)

20 1,1 g Gelatine

0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,06 g Dibutylphthalat (DBP)

Schicht 4 (grünempfindliche Schicht)

25 grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm)
aus 0,45 g AgNO₃, mit
1,08 g Gelatine

0,50 g Magentakuppler CC-5

30 0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,50 g DBP

Schicht 5 (rotempfindliche Schicht)

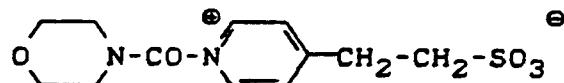
rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm) aus 0,3 g AgNO₃ mit
0,75 g Gelatine
0,36 g Cyankuppler C-22
0,36 g TKP

40 Schicht 6 (Schutzschicht)

0,9 g Gelatine

0,3 g Härtungsmittel der folgenden Formel

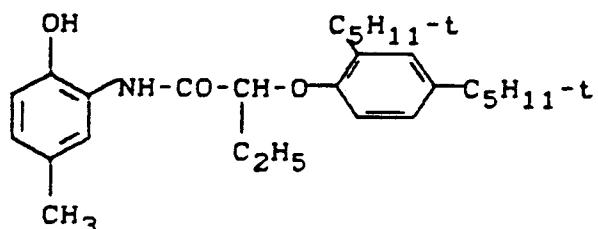
45



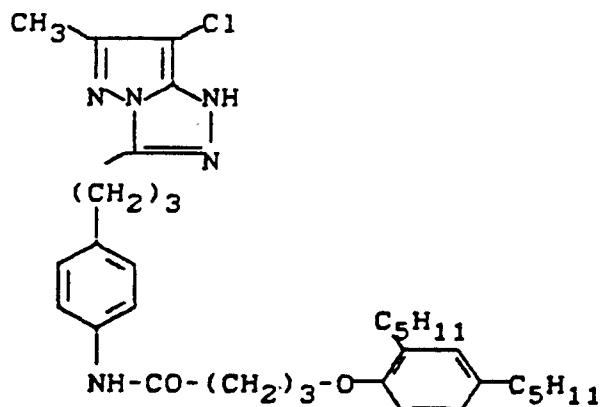
50 Das so hergestellte Material wird als Probe 1 (Vergleich) bezeichnet. In analoger Weise wurde eine Probe 2 hergestellt, indem in Schicht 4 anstelle des darin enthaltenen Vergleichskupplers CC-5 der erfindungsgemäße Magentakuppler M-10 verwendet wurde. Die Proben 1 und 2 wurden wie in Beispiel 1 verarbeitet und die erhaltenen Farbkeile verschieden lange Zeiten in einem Xenotestgerät bestrahlt. Die Ergebnisse (prozentualer Farbdichterückgang) sind in Tabelle 2 dargestellt.

55 Außer den bereits genannten wurden folgende Verbindungen in den Proben 1 und 2 verwendet:

W-6



CC-5

Tabelle 2

	4,8 x 10 ⁶ lux · h				9,6 x 10 ⁶ lux · h			
	0,5	1,0	1,5	D _{max}	0,5	1,0	1,5	D _{max}
Probe 1 CC-5	60	63	68	70	71	75	80	75
Probe 2 M-10	52	55	49	43	63	66	70	65

Wird zwischen den Schichten 4 und 5 eine zusätzliche Schicht 4a mit

- 45 1,03 g Gelatine
 0,50 g UV-Absorber UV-4
 0,09 g UV-Absorber UV-7
 0,045 g 2,5-Dioctylhydrochinon
 0,040 g Trikresylphosphat
- 50 sowie zwischen den Schichten 5 und 6 eine zusätzliche Schicht 5a mit
 0,35 g Gelatine
 0,16 g UV-Absorber UV-4
 0,03 g UV-Absorber UV-7
- 55 0,008 g 2,5-Dioctylhydrochinon
 0,20 g Trikresylphosphat

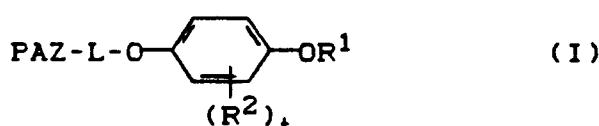
aufgetragen, so resultieren die in Tabelle 3 angegebenen Werte (prozentualer Farbdichterückgang):

Tabelle 3

	4,8 x 10 ⁶ lux · h				9,6 x 10 ⁶ lux · h			
	0,5	1,0	1,5	D _{max}	0,5	1,0	1,5	D _{max}
Probe 3 CC-5	27	32	30	28	40	42	47	41
Probe 4 M-10	20	23	24	27	28	32	31	35

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einem Schichtträger angeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einem nicht diffundierenden Farbkuppler vom Pyrazoloazol-Typ, dadurch gekennzeichnet, daß der Kuppler der folgenden allgemeinen Formel I entspricht



worin bedeuten

PAZ die zur Farbkupplung befähigte Gruppe eines Farbkupplers der Pyrazoloazolreihe;

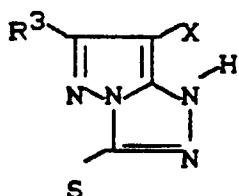
L ein Bindeglied, gebunden an eine nichtkuppelnde Position von PAZ;

R¹ Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl;R² Alkyl oder Aryl;

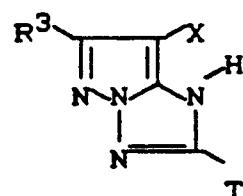
t 1 oder 2.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I PAZ für einen Pyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol-, Pyrazolo[2,3-b]-1,2,4-triazol- oder Pyrazolo[2,3-d]-tetrazolrest steht.

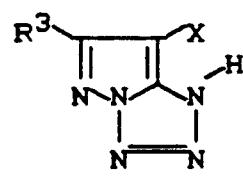
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Farbkuppler einer der Formeln I-4, I-5 und I-7



I - 4



I - 5



I - 7

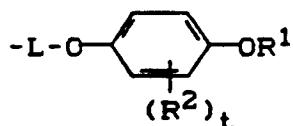
worin bedeuten

X H oder einen bei Farbkupplung abspaltbaren von H verschiedenen Rest;

R³, S, T H Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkoxy carbonyl, Carbamoyl oder Sulfamoylmit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Reste R³, S und T für eine Gruppe der

Formel

5



- 10 steht, worin bedeuten
 R¹ Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl
 R² Alkyl oder Aryl
 t 1 oder 2
 L ein Bindeglied der Formel
 15 $-L^1-(L^2)_l-(L^3)_m-(L^4)_n-(L^5)_o-(L^6)_p-(L^7)_q-$

worin L¹ den der Gruppe PAZ und L⁷ den der Hydrochinonethergruppe zunächst gelegenen Teil des Bindegliedes bezeichnen und worin bedeuten (gleich oder verschieden):

- 20 L¹, L³, L⁵, L⁷ Alkylen, Aralkylen, Arylen;
 L², L⁴, L⁶ -O-, -NH-, -NHCO-, -CONH-, -NHSO₂-, -SO₂NH-, -SO₂-;
 l, m, n, o, p, q jeweils 0 oder 1, wobei gilt
 daß
 l - m + n - o + p - q = 0.

- 25 4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß R² für Tertiärbutyl steht und t = 1 ist.
 5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbkuppler der Formel I einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht zugeordnet ist und daß der Schichtträger opak ist.
 30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 12 0112

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
Y	EP-A-0 320 776 (AGFA-GEVAERT) * Seite 7; Beispiel C8 * ---	1-5	G03C7/38
Y	EP-A-0 302 700 (KONICA) * Seite 16; Beispiel 36 * * Seite 35, Zeile 18 *	1-5 -----	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. CL.5) G03C

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	07 FEBRUAR 1992	MAGRIZOS S.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	