

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 563 638 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93103858.2**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 7/30, G03C 7/392**

(22) Anmeldetag: **10.03.93**

(30) Priorität: **23.03.92 DE 4209346**

D-51373 Leverkusen(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.10.93 Patentblatt 93/40

(72) Erfinder: **Hagemann, Jörg, Dr.**

Augustastrasse 7

W-5000 Köln 80(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

Erfinder: **Helling, Günter, Dr.**

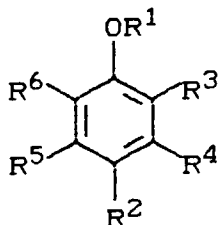
In der Hildscheid 16

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Kaiser-Wilhelm-Allee

W-5068 Odenthal(DE)

(54) **Fotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

(57) Verbindungen der Formel I eignen sich als Lichtstabilisiermittel für die bei der chromogenen Entwicklung aus Pyrazoloazolkupplern erzeugten Bildfarbstoffe.



(I)

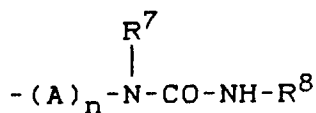
In Formel I bedeuten:

R¹

H, einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Rest, Alkyl oder Aryl;

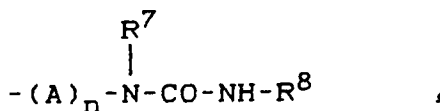
R²

-OH, Alkyl, Aryl, Alkoxy oder



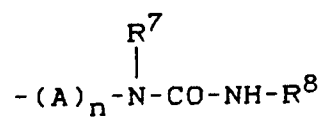
R³, R⁴, R⁵ und R⁶

H, -OH, -COOH, -SO₃H, -SO₂H, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Sulfonyl, Sulfamoyl, Acylamino oder



EP 0 563 638 A1

wobei mindestens einer der Reste R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 ein Rest der Formel



ist;

A	Alkylen mit 1-6 C-Atomen;
n	0 oder 1,
R^7	H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,
R^8	gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl mit 4-20 C-Atomen;
R^1 und R^3	können einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, wobei $R^2 = -OH$ oder Alkoxy;
R^2 und R^4	können einen 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen Ring bilden.

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, das neuartige Lichtschutzmittel für die bei der chromogenen Entwicklung erzeugten purpurfarbenen Azomethinfarbstoffe von Pyrazoloazol-Typ enthält.

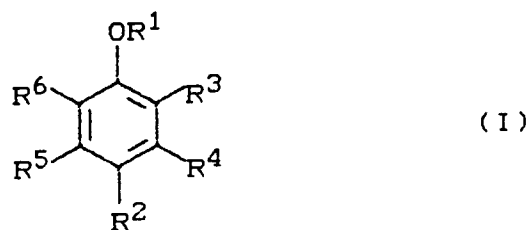
Es ist bekannt, farbige fotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d.h. dadurch, daß man bildmäßig belichtete Silberhalogenidemulsionsschichten in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen - sogenannter Farbentwickler - entwickelt, wobei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

Es ist auch bekannt, daß die durch chromogene Entwicklung erzeugten Bildfarbstoffe in unterschiedlichem Ausmaß unter dem Einfluß der Umweltbedingungen gewisse Veränderungen erleiden. Besonders auffällig ist dies, was die Einwirkung von Licht betrifft. Bekanntlich bleichen hierbei die aus Pyrazoloazolkupplern erzeugten Magentafarbstoffe besonders stark aus, während sich die aus phenolischen Kupplern erzeugte Blaugrünfarbstoffe in dieser Hinsicht als besonders wenig anfällig erwiesen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diesem Mangel durch besondere Maßnahmen abzuhelpen. Namentlich im Fall der Magentakuppler ist es gelungen, durch lichtstabilisierende Zusätze oder besondere Ausgestaltung der Kuppler zu verbesserter Lichtbeständigkeit zu gelangen. Als lichtstabilisierende Mittel eignen sich im wesentlichen phenolische Verbindungen, insbesondere Derivate des Hydrochinons, die entweder den Kupplern beigemischt oder in Form von Substituenten mit den Kupplermolekülen verknüpft werden (DE-B-1 547 803, DE-A-26 17 826, DE-A-29 52 511, JP-N 53 070 822, JP-N 54 070 830, JP-N 54 073 032). Die bekannten Lichtschutzmittel genügen jedoch noch nicht in jeder Hinsicht den an sie gestellten Anforderungen.

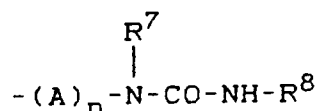
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für fotografische Aufzeichnungsmaterialien neuartige Lichtschutzmittel anzugeben, insbesondere solche, die für die Verbesserung der Lichtstabilität der aus Magentakupplern, vom Typ der Pyrazoloazole erzeugten purpurfarbigen Bildfarbstoffe geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht und einem dieser zugeordneten Farbkuppler, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer Silberhalogenidemulsionsschicht oder in einer hierzu benachbarten nicht lichtempfindlichen Bindemittelschicht eine Kombination aus einem Pyrazoloazolkuppler und einer Verbindung der allgemeinen Formel I enthält:

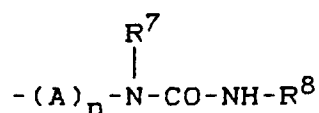


worin bedeuten

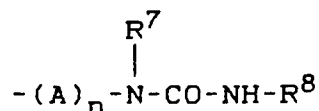
R¹ H, einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Rest, Alkyl oder Aryl;
 45 R² -OH, Alkyl, Aryl, Alkoxy oder



R³, R⁴, R⁵ und R⁶ H, -OH, -COOH, -SO₃H, -SO₂H, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, gegebenenfalls z.B. durch Alkyl und/oder Aryl substituiertes Sulfamoyl, Acylamino oder



wobei mindestens einer der Reste R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 ein Rest der Formel

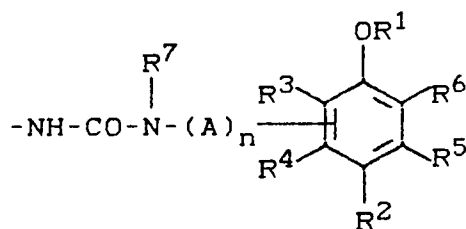


ist,

- A Alkylen mit 1-6 C-Atomen;
 n 0 oder 1;
 R^7 H oder gegebenenfalls beispielsweise mit $-COOH$ oder $-SO_3H$ substituiertes Alkyl, z.B. Carboxymethyl;
 R^8 gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, oder Aryl mit 4 bis 20 C-Atomen, insbesondere 10 bis 18 C-Atomen;
 R^1 und R^3 können einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, wobei $R^2 = -OH$ oder Alkoxy;
 R^2 und R^4 können einen 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen Ring bilden.

Ein durch R^1 dargestellter unter alkalischen Bedingungen abspaltbarer Rest ist beispielsweise ein Acylrest, der sich ableitet von aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren; Beispiele für unter alkalischen Bedingungen abspaltbare Reste sind Acetyl, Dichloracetyl, Alkoxy-carbonyl, Pyruvoyl.

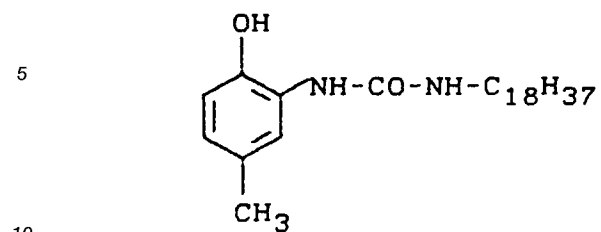
Ein durch R^2 bis R^6 dargestellter Alkylrest enthält vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome; Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, t-Butyl. Ein durch R^2 bis R^6 dargestellter Arylrest enthält 6 bis 10 C-Atome; Beispiele sind Phenyl und Naphthyl. Die Alkyl- bzw. Arylreste können weiter substituiert sein, z.B. mit Halogen oder Alkyl. Ein durch R^2 bis R^6 dargestellter Alkoxyrest kann 1 bis 18 C-Atome enthalten. Der Acylrest in einem durch R^2 bis R^6 dargestellten Acylaminorest leitet sich ab von aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren. Ein durch R^8 dargestellter Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest kann ein- oder mehrfach substituiert sein, z.B. mit einer Gruppe der Formel



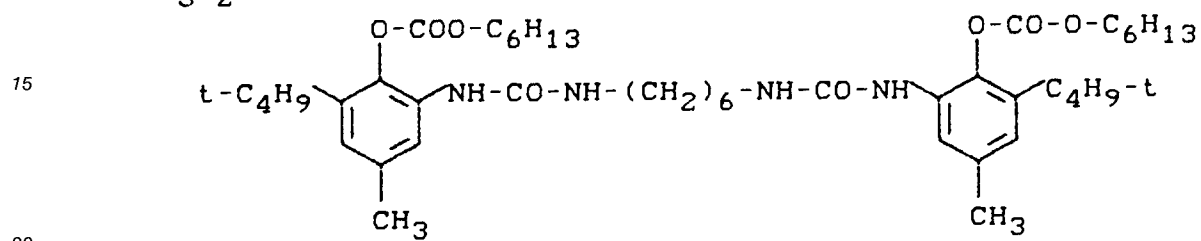
worin R^1 bis R^7 , A und n die bereits angegebenen Bedeutungen haben.

Beispiele für erfindungsgemäße Stabilisierungsmittel sind im folgenden angegeben.

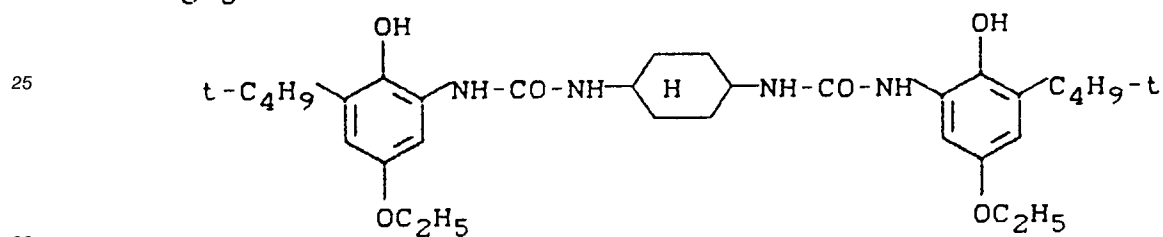
S-1



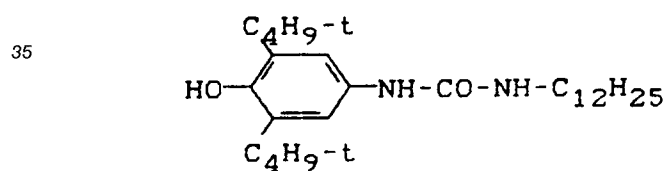
S-2



S-3



S-4

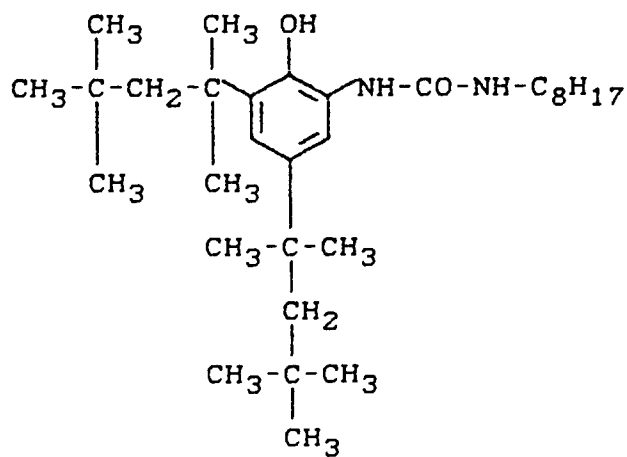


45

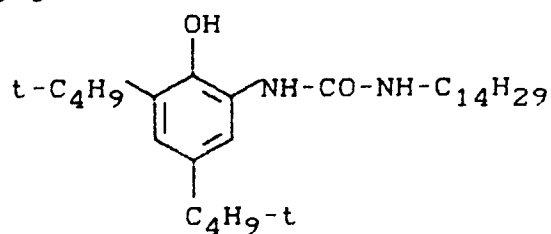
50

55

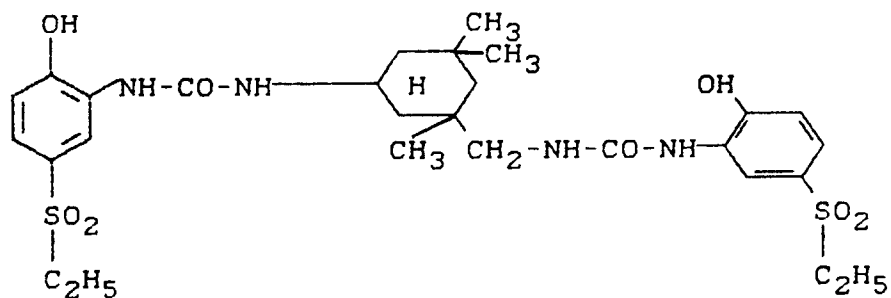
S-5



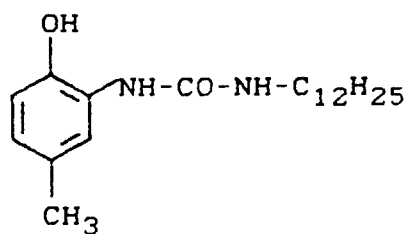
S-6



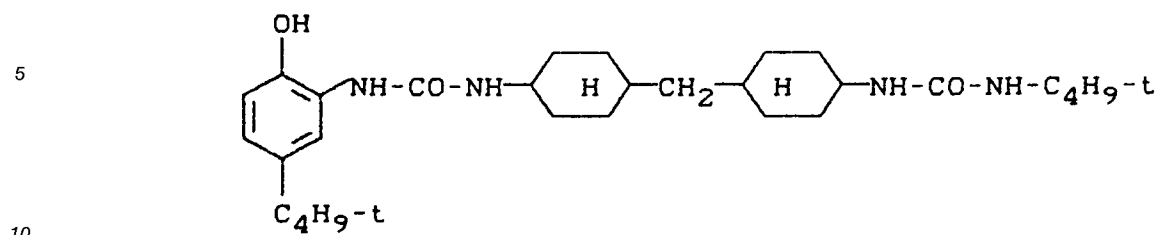
S-7



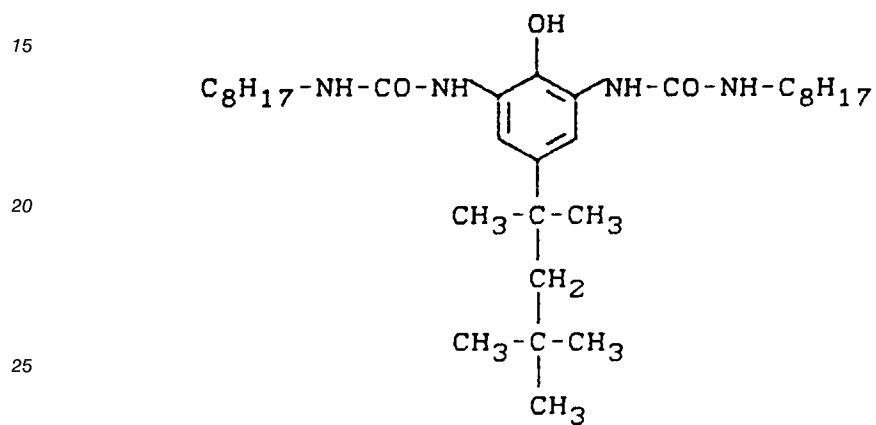
S-8



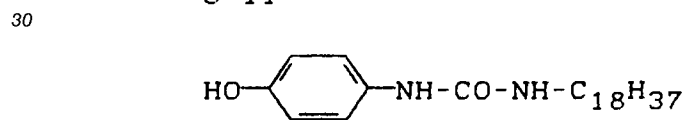
S-9



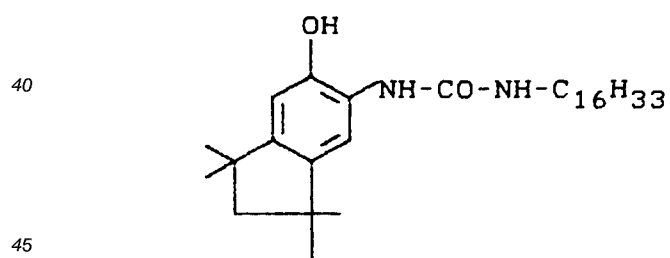
S-10



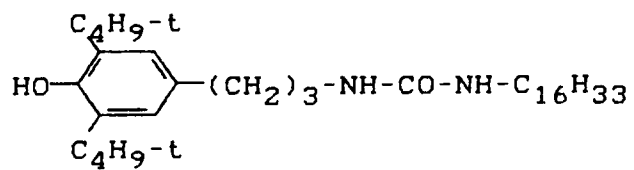
S-11



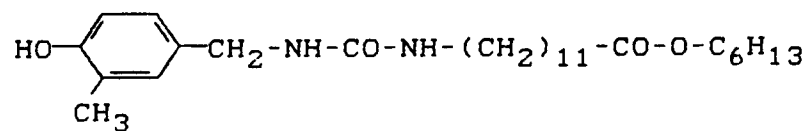
S-12



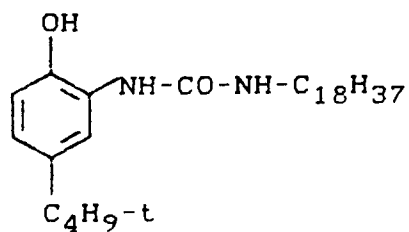
S-13



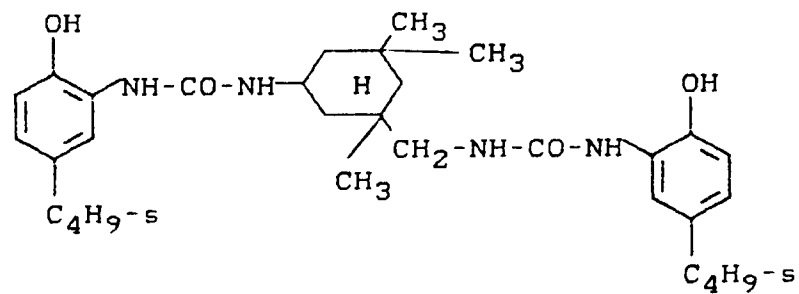
S-14



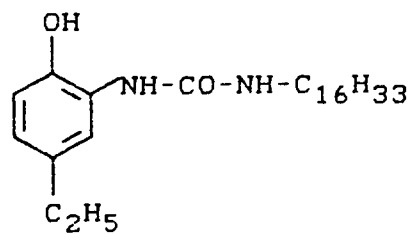
S-15



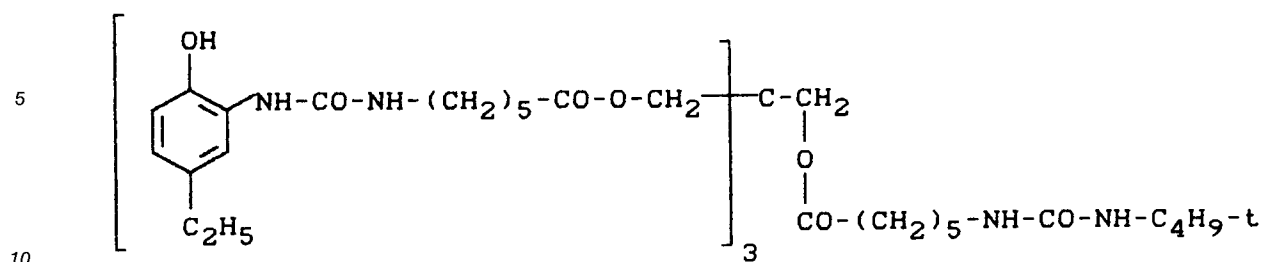
S-16



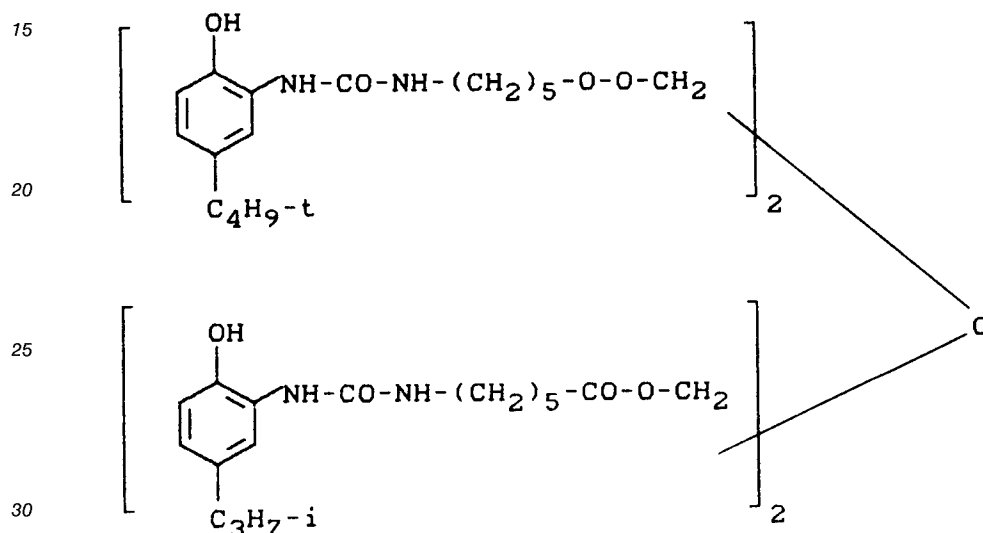
S-17



S-18

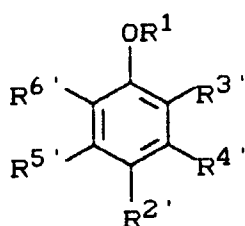


S-19



Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen kann auf einfache Weise durch Umsetzung von

Aminen der Formel II mit monomeren Mono-, Di- oder Polyisocyanaten erfolgen.



(II)

In Formel II haben R¹, A und n die bei Formel I angegebene Bedeutung;

R^{2'} steht für -OH, Alkyl, Aryl, Alkoxy oder -(A)_n-NH₂;

R^{3'}, R^{4'}, R^{5'} und R^{6'} stehen für H, -OH, -COOH, -SO₃H, -SO₂H, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, gegebenenfalls durch Alkyl und/oder Aryl substituiertes Sulfamoyl, Acylamino oder -(A)_n-NH₂,

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{5'} und R^{6'} für -(A)_n-NH₂ steht.

Als Isocyanate zur Herstellung von Verbindungen der Formel I eignen sich alle aromatischen und aliphatischen Isocyanate mit 1 bis 4 Isocyanatgruppen wie z.B. 3-Chlorphenylisocyanat, Phenylisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Isomere des Toluylendiisocyanat, gegebenenfalls eine Mischung, 2,4-Bis-(4-isocyanatobenzyl)-1-isocyanato-benzol, Tris-(4-isocyanatophenyl)-methan, 2-Ethyl-1,2,3-tris-(3-isocyanato-4-methyl-anilinocarbonyloxy)-propan, Tetrakis-(5-isocyanatopentylcarbonyloxy-methyl)-methan, vorzugsweise die aliphatischen Mono- und Diisocyanate wie Dodecylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Stearylisocyanat, Octylisocyanat, Hexadecylisocyanat, Hexan-1,6-

diisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Isophorondiisocyanat.

Herstellung von Verbindung S-1

5 Eine Lösung von 67,7 g 2-Hydroxy-5-methylanilin in 1000 ml Aceton wird bei 20 °C langsam mit einer Lösung von 147,5 g Stearylisocyanat in 500 ml Aceton versetzt. Nach 6-stündigem Rühren destilliert man das Aceton am Rotationsverdampfer ab und löst den Rückstand in Essigester. Die organische Phase wird gründlich mit 10%iger Salzsäure gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Abdestillieren des Essigesters liefert 199 g S-1. Die Ausbeute beträgt 98 %.

10 Die Verbindungen S-2 bis S-14 werden in analoger Weise aus den entsprechenden Verbindungen der Formel II und Isocyanaten hergestellt.

Das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und vorzugsweise eine Abfolge mehrerer solcher lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und gegebenenfalls weitere Hilfsschichten wie insbesondere Schutzschichten und zwischen den lichtempfindlichen Schichten angeordnete nicht lichtempfindliche Bindemittelschichten, wobei nach vorliegender Erfindung mindestens einer der vorhandenen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten eine erfindungsgemäße Verbindung in Kombination mit einem Magentakuppler vom Typ der Pyrazoloazolkuppler, zugeordnet ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen wirken dabei in erster Linie als Lichtstabilisierungsmittel, d.h. die aus dem Farbkuppler bei der chromogenen Entwicklung gebildeten Azomethinfarbstoffe weisen in Gegenwart der erfindungsgemäßen Verbindungen eine beträchtlich erhöhte Stabilität gegenüber der Einwirkung von Licht auf. Daneben übernehmen die erfindungsgemäßen Verbindungen teilweise auch die Funktion eines Ölbildners für den Farbkuppler, d.h. sie können zusammen mit anderen bekannten Ölbildnern als Kupplerlösungsmittel verwendet werden. Dabei machen die erfindungsgemäßen Verbindungen vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% der gesamten Ölbildnermenge in der jeweiligen Schicht aus. Der Umstand, daß weitere Ölbildner gegebenenfalls nur in geringerer Menge erforderlich sind, wirkt sich günstig auf die Schichtbelastung und/oder die Gesamtschichtdicke der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien aus.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen fallen bei der Herstellung (Umsetzung der aktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen mit Isocyanaten) meist als niedrigschmelzende Feststoffe an und werden als Lösung in aprotischen (hydrophoben) Lösungsmitteln, z.B. Ethylacetat, bei der Einarbeitung in die Gießlösung für die betreffende Schicht, gegebenenfalls zusammen mit dem jeweiligen Farbkuppler, eingesetzt. Die Einarbeitung erfolgt in der üblichen Weise, wobei gegebenenfalls weitere Hilfslösungsmittel und/oder hochsiedende Kupplerlösungsmittel, sogenannte Ölbildner, verwendet werden können.

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem erfindungsgemäßen fotografischen Aufzeichnungsmaterial 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 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, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt wenigstens 5:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. 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.

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 Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch andere Silbersalze, z.B. organische Silbersalze enthalten, wie etwa Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

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

Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und oder spektral sensibilisiert sein; sie können auch durch geeignete Zusätze stabilisiert sein. Geeignete chemische Sensibilisatoren, spektrale

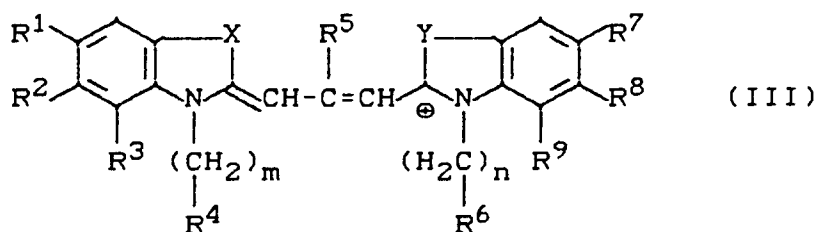
Sensibilisierungsfarbstoffe und Stabilisatoren sind beispielsweise in Research Disclosure 17643 (Dezember 1978) beschrieben; verwiesen wird insbesondere auf die Kapitel III, IV und VI.

Das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält bevorzugt außer der die erfindungsgemäße Kombination aus Pyrazoloazolkuppler und Verbindung der Formel I enthaltenden, im Normalfall grünsensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschicht weitere Silberhalogenidemulsionsschichten für die Aufzeichnung von Licht der anderen Spektralbereiche Rot und Blau. Zu diesem Zweck sind die lichtempfindlichen Schichten in bekannter Weise durch geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe spektral sensibilisiert.

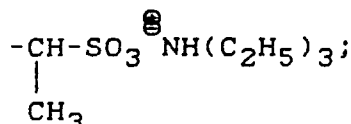
Eine Übersicht über die als Spektralsensibilisatoren geeigneten Polymethinfarbstoffe, deren geeignete Kombinationen und supersensibilisierend wirkenden Kombinationen enthält Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel IV.

Als Grünsensibilisatoren sind beispielsweise geeignet 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.

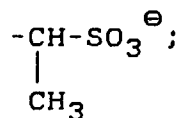
Als Beispiele seien, insbesondere für Negativ- und Umkehrfilm, die nachfolgend aufgeführten Grünsensibilisatoren GS genannt, die jeweils einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt werden können, z.B. GS-1 und GS-2.



GS-1: $\text{R}^1, \text{R}^3, \text{R}^7, \text{R}^9 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{Phenyl};$
 $\text{R}^4 =$



$\text{R}^5 = -\text{C}_2\text{H}_5; \text{R}^6 = -\text{SO}_3^-;$
 $\text{R}^8 = \text{Cl}; m = 2; n = 3; x, Y = \text{O};$
 GS-2: $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^7, \text{R}^8 = \text{Cl}; \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^9 = \text{H};$
 $\text{R}^4 =$



$m, n = 2; x, Y = \text{N-C}_2\text{H}_5;$
 GS-3: $\text{R}^1, \text{R}^7 = \text{H}; \text{R}^2, \text{R}^3 \text{ sowie } \text{R}^8, \text{R}^9 \text{ zusammen } -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-; \text{R}^4 = \text{SO}_3^- \text{Na}^+; \text{R}^5 = \text{C}_2\text{H}_5;$
 $\text{R}^6 = \text{SO}_3^-; m, n = 3; X, Y = \text{O};$
 GS-4: $\text{R}^1, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9 = \text{H}; \text{R}^2 = -\text{OCH}_3; \text{R}^5 = -\text{C}_2\text{H}_5;$
 $\text{R}^6 = \text{SO}_3^-; m = 2; n = 4; X = \text{O}; Y = \text{S};$

Jede der genannten lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder in bekannter Weise, z.B. bei der sogenannten Doppelschichtanordnung, auch zwei oder auch mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Bei Negativfilmen sind üblicherweise 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, z.B. bei Colorpapier. Zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit ist in der Regel eine nicht lichtempfindliche Zwischen-
 5 schicht angeordnet, die Mittel zur Unterbindung der Fehldiffusion von Entwickleroxidaionsprodukten 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-2 530 645, DE-A-2 622 922).

Erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien enthalten üblicherweise in räumlicher
 10 und spektraler Zuordnung zu den Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit Farbkuppler zur Erzeugung der unterschiedlichen Teilfarbenbilder Cyan, Magenta und Gelb, wobei die erfindungsgemäßen Verbindungen zusammen mit dem jeweiligen Farbkuppler bevorzugt einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht zugeordnet sind.

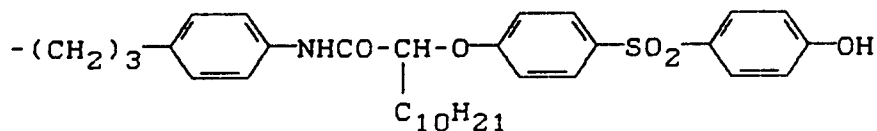
Unter räumlicher Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß der Farbkuppler sich in einer solchen
 15 räumlichen Beziehung zu der Silberhalogenidemulsionsschicht befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild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

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

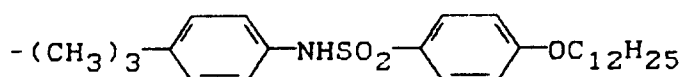
Jeder der unterschiedlich spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschichten kann ein oder
 25 können auch mehrere Farbkuppler zugeordnet sein. Wenn mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, kann jeder von ihnen einen Farbkuppler enthalten, wobei diese Farbkuppler nicht notwendigerweise identisch zu sein brauchen. Sie sollen lediglich bei der Farbentwicklung wenigstens anähernd die gleiche Farbe ergeben, normalerweise eine Farbe, die komplementär ist zu der Farbe des Lichtes, für das die betreffenden Silberhalogenidemulsionsschichten überwiegend emp-
 30 findlich sind. Die erfindungsgemäß verwendeten Farbkuppler zur Erzeugung des Teilfarbenbildes Magenta sind Kuppler vom Typ der Pyrazoloazole; geeignete Beispiele hierfür sind:



M-1: $R^1 =$

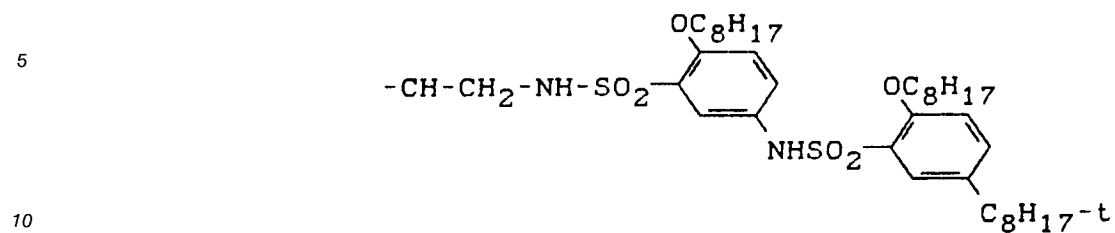


50 M-2: $R^2 = -CH_3$
 $R^1 =$

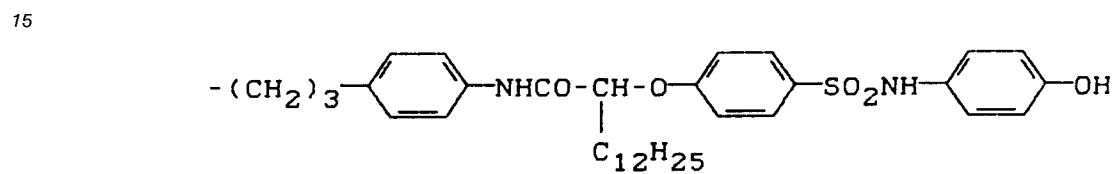


$R^2 = -CH_3$

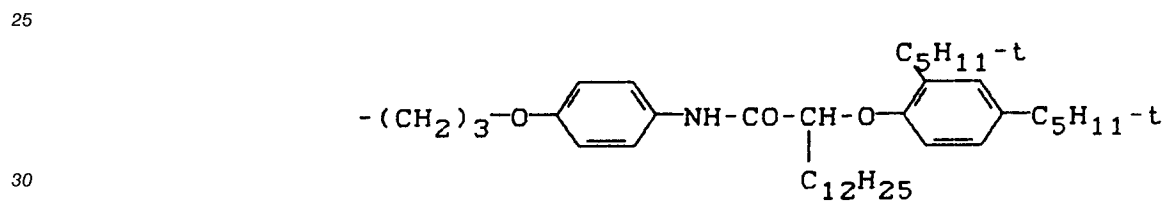
M-3: $R^1 =$



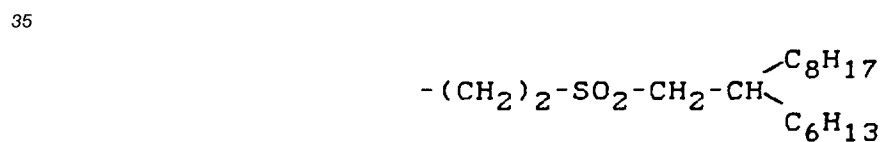
M-4: $R^2 = -C_4H_9-t$
 $R^1 =$



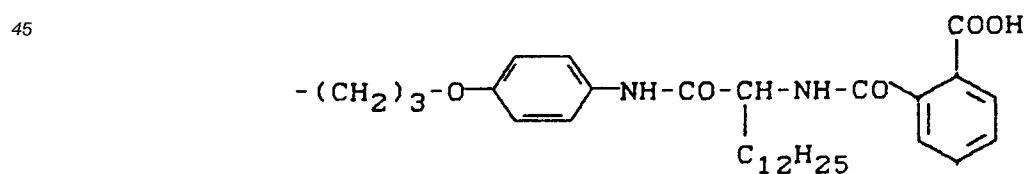
M-5: $R^2 = -CH_3$
 $R^1 =$



M-6: $R^2 = -CH_3$
 $R^1 =$

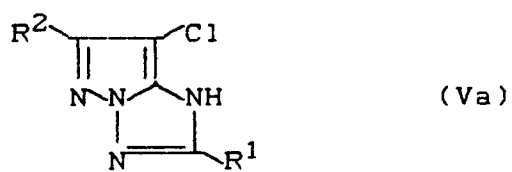


M-7: $R^2 = -CH_3$
 $R^1 =$

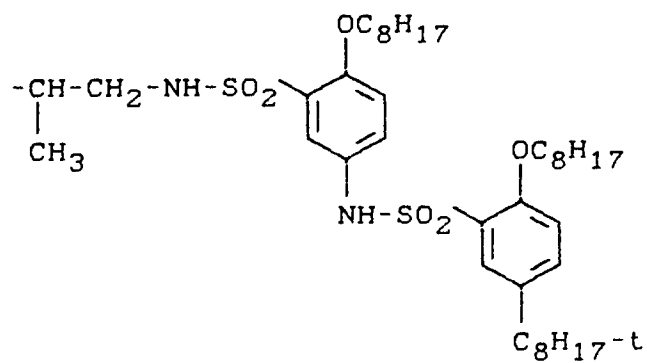


$R^2 = -CH_3$

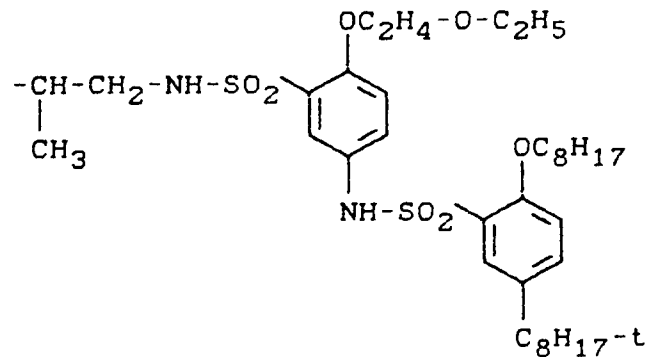
55



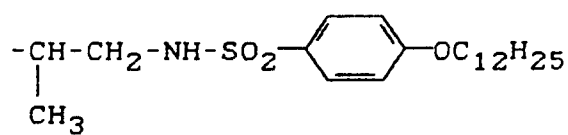
10 M-8: R¹ =



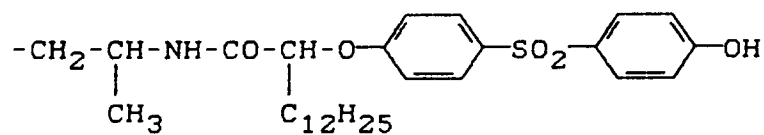
25 M-9: R² = -CH₃
R¹ =



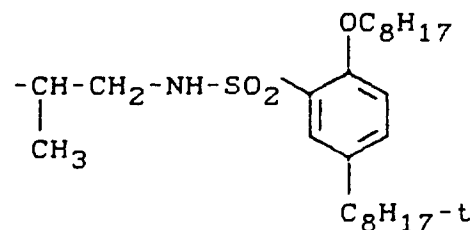
45 M-10: R² = -CH₃
R¹ =



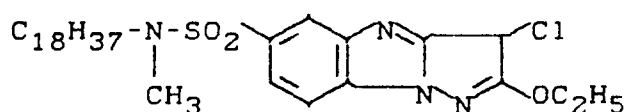
M-11: R² = -C₃H₇-i
R¹ =



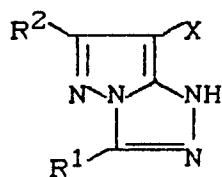
M-12: $R^2 = -CH_3$
 $R^1 = -C_3H_7$ $R^2 =$



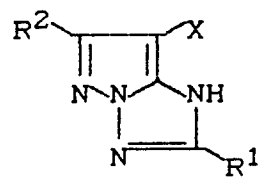
M-13:



Pyrazoloazolkuppler der allgemeinen Formeln IV und V



(IV)



(V)

sind beispielsweise in US-A-3 725 067 und US-A-4 540 654 beschrieben. In den Formeln IV und V bedeuten:

X H oder eine unter den Bedingungen der Farbentwicklung freisetzbare Gruppe;
 $R^1, R^2, H,$ Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkoxy, Aroxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, Sulfamoyl, wobei diese Reste weiter substituiert sein können.

Außer der erfindungsgemäß verwendeten Kombination aus Pyrazoloazolkuppler und Verbindung der Formel I kann das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial in der betreffenden Schicht weitere Kuppler enthalten, insbesondere Magentakuppler, die nicht der Klasse der Pyrazoloazole angehören müssen.

Bei diesen weiteren Kupplern 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, wie auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler), aber auch die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten 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 Farbentwickleroxidaionsprodukten 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.

Die verwendeten Kuppler, insbesondere die erfindungsgemäß verwendeten Magentakuppler vom Typ der Pyrazoloazole, beispielsweise der Formeln IV und V, können auch in polymerer Form, z.B. als Polymerisatlatex zur Anwendung gelangen.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise beschrieben 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.

Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt.

Die verwendeten Farbkuppler können auch solche sein, die Farbstoffe mit einer schwachen bzw. eingeschränkten Beweglichkeit liefern.

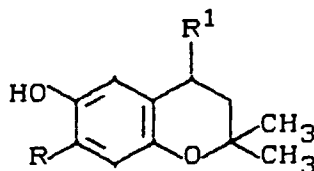
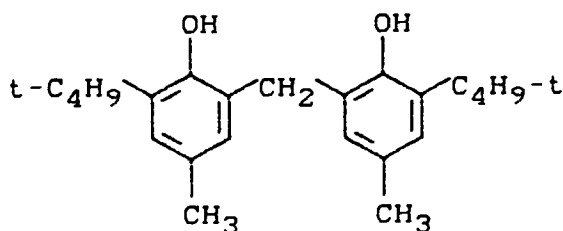
Unter einer schwachen bzw. eingeschränkten Beweglichkeit ist eine Beweglichkeit zu verstehen, die so bemessen ist, daß die Konturen der bei der chromogenen Entwicklung gebildeten diskreten Farbstoffflecken verlaufen und ineinander verschmiert werden. Dieses Ausmaß der Beweglichkeit ist einerseits zu unterscheiden von dem üblichen Fall der völligen Unbeweglichkeit in fotografischen Schichten, der in herkömmlichen fotografischen Aufzeichnungsmaterialien für die Farbkuppler bzw. die daraus hergestellten Farbstoffe angestrebt wird, um eine möglichst hohe Schärfe zu erzielen, und andererseits von dem Fall der völligen Beweglichkeit der Farbstoffe, der beispielsweise bei Farbdiffusionsverfahren angestrebt wird. Die letztgenannten Farbstoffe verfügen meist über mindestens eine Gruppe, die sie im alkalischen Medium löslich machen. Das Ausmaß der erfindungsgemäß angestrebten schwachen Beweglichkeit kann gesteuert werden durch Variation von Substituenten, um beispielsweise die Löslichkeit im organischen Medium des Ölbildners oder die Affinität zur Bindemittelmatrix in gezielter Weise zu beeinflussen.

Über die genannten Bestandteile hinaus kann das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung weitere Zusätze enthalten, wie zum Beispiel Antioxidantien, farbstoffstabilisierende Mittel und Mittel zur Beeinflussung der mechanischen und elektrostatischen Eigenschaften sowie UV-Absorber. Vorteilhaft werden solche zusätzlichen Verbindungen kombiniert mit den erfindungsgemäßen Verbindungen, d.h. in derselben Bindungsmittelschicht oder in zueinander benachbarten Bindungsmittelschichten verwendet.

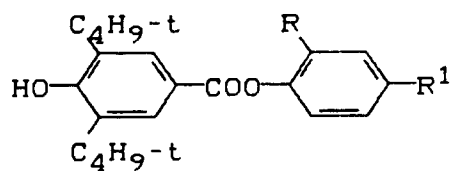
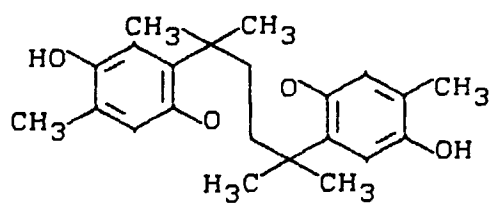
Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers (Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane,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

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 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.

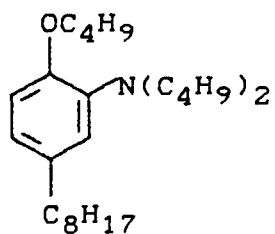
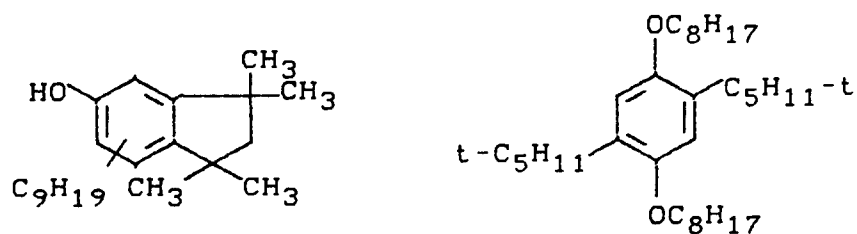
Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind:

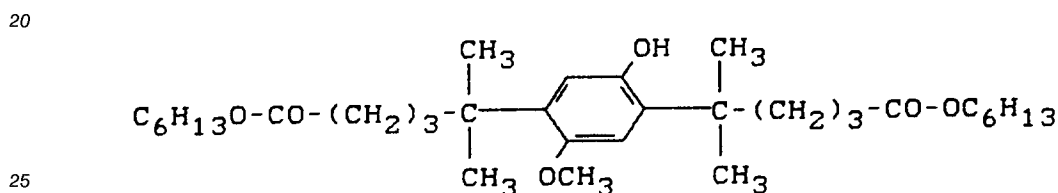
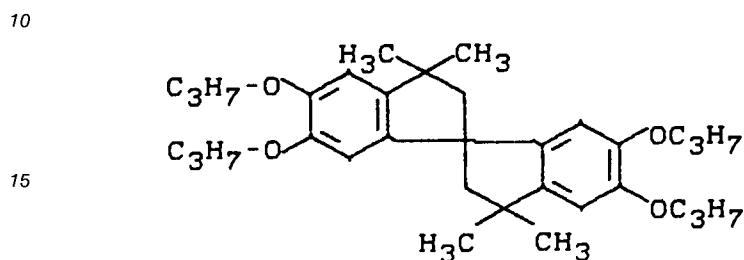
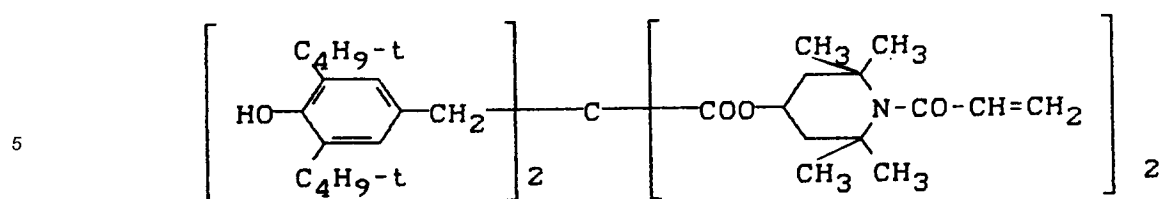


R = -C₈H₁₇-t; R¹ = -CH₃ R = -C₈H₁₇ ; R¹ = -C₃H₇-i



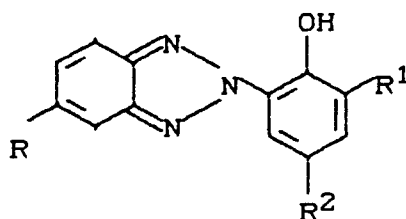
$R, R' = -C_4H_9-t, R' = -C_5H_{11}-t$





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 Benzotriazolverbindungen (US-A-3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (USA-A-3 314 794 und 3 352 681), Benzophenonverbindungen (JP-A-2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A-3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A-4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A-3 700 455).

Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind



R, R¹ = H; R² = -C₄H₉-t

R = H; R¹, R² = -C₄H₉-t

R = H; R¹, R² = -C₅H₁₁-t

50 R = H; R¹ = -C₄H₉-s; R² = -C₄H₉-t

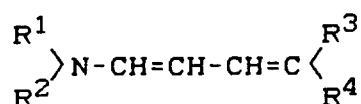
R = Cl; R¹ = -C₄H₉-t; R² = -C₄H₉-s

R = Cl; R¹, R² = -C₄H₉-t

R = Cl; R¹ = -C₄H₉-t; R² = -CH₂-CH₂-COOC₈H₁₇

R = H; R = -C₁₂H₂₅-i; R² = -CH₃

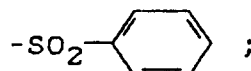
55 R, R¹, R² = -C₄H₉-t



5

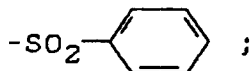
$R^1, R^2 = -C_6H_{13}$; $R^3, R^4 = -CN$
 $R^1, R^2 = -C_2H_5$; $R^3 =$

10



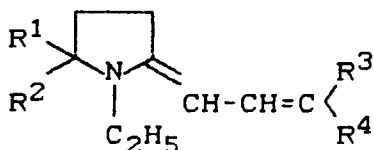
$R^4 = -CO-OC_8H_{17}$
 $R^1, R^2 = -C_2H_5$; $R^3 =$

20



$R_4 = -COO-C_{12}H_{25}$
 $R^1, R^2 = -CH_2=CH-CH_2$; $R^3, R^4 = -CN$

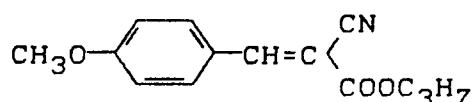
25



30

$R^1, R^2 = H$; $R^3 = -CN$; $R^4 = -CO-NHC_{12}H_{25}$
 $R^1, R^2 = -CH_3$; $R^3 = -CN$; $R^4 = -CO-NHC_{12}H_{25}$

35



40

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

45 Zur Herstellung farbfotografischer Bilder wird das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial, das zugeordnet zu mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht einen Farbkuppler und eine Verbindung der Formel I enthält, mit einer Farentwicklerv Verbindung entwickelt. Als Farentwicklerv Verbindung lassen sich sämtliche Entwicklerv Verbindungen verwenden, die die Fähigkeit haben in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethinfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farentwicklerv Verbindungen 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.

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

Nach der Farentwicklung wird das Material üblicherweise gebleicht und fixiert. Bleichung und Fixierung können getrennt voneinander oder auch zusammen durchgeführt werden. Als Bleichmittel können die

üblichen Verbindungen verwendet werden, z.B. Fe^{3+} -Salze und Fe^{3+} -Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren insbesondere z.B. Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

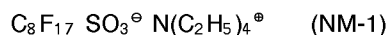
Beispiele

Beispiel 1

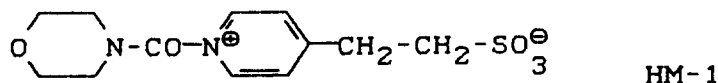
Probe 1 (Vergleich)

Ein Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier wurde mit folgenden Schichten versehen. Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m².

- | | |
|-----------|--|
| Schicht 1 | Eine Substratschicht aus 200 mg Gelatine mit KNO_3 - und Chromalaunzusatz. |
| Schicht 2 | Eine Haftschrift aus 320 mg Gelatine. |
| Schicht 3 | Eine grünempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (20 mol-% Chlorid) aus 530 mg AgNO_3 mit 750 mg Gelatine, 0,61 g Magentakuppler M-5, emulgiert mit 0,61 g Trikresylphosphat (TKP) |
| Schicht 4 | Eine Schutzschicht aus 1 g Gelatine und 16 mg eines Netzmittels der Formel |



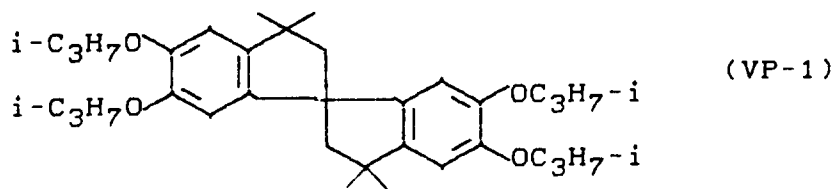
Auf diese Schicht trägt man eine Härtungsschicht auf, die pro m² 120 mg Härtungsmittel der Formel



enthält.

Proben 2 bis 12

Proben 2 bis 12 wurden in der gleichen Weise wie Probe 1 hergestellt mit dem Unterschied, daß das in Probe 1 verwendete Trikresylphosphat bei Probe 2 (vergleiche auch Proben 6-9) ersetzt wurde und daß bei den Proben 3-12 zusätzlich ein Lichtschutzmittel verwendet wurde, und zwar bei den Proben 3-11 eine Verbindung der Formel I (gemäß der Erfindung) und bei Probe 12 die Vergleichsverbindung der Formel:



Als Ölbildner enthielten die Proben 1-12 entweder Trikresylphosphat oder Dibutylphthalat (s. Tabelle 1).

Die erhaltenen Proben wurden anschließend hinter einem graduierten Graukeil belichtet. Anschließend wurden die Materialien mit den nachfolgend aufgeführten Verarbeitungsbädern in folgender Weise verarbeitet:

EP 0 563 638 A1

Entwicklung:	210 s, 33 ° C
Bleichen:	50 s, 20 ° C
Fixieren:	60 s, 20 ° C
Wässern:	120 s, 20 °
Trocknen.	

Zusammensetzung der Bäder

Entwickler:

Benzylalkohol	13 ml
Hydroxylammoniumsulfat	3 g
Natriumsulfit	2 g
4-Amino-N-ethyl-N(β-methan-sulfonamidoethyl)-m-toluidin-sesquisulfat (Monohydrat)	4,5 g
Kaliumcarbonat	36 g
Kaliumbromid	1,4 g
Diethylen-triamino-pentaessigsäure, Pentanatriumsalz	2 g
Diethylenglykol	12 ml
Auffüllen mit Wasser auf 1 Liter	
pH = 10,4	

Bleichbad:	Wasser	700 ml
	NH ₄ -Fe-EDTA	65 g
	EDTA	10 g
	MH ₄ Br	100 g
mit Essigsäure auf pH 6,0 einstellen, Auffüllen mit Wasser aus 1 Liter		

Fixierbad:	Ammoniumthiosulfat	100 g
	Na-sulfit, sicc.	10 g
	Na-disulfit	3 g
mit Wasser auffüllen auf 1 Liter.		

Danach wurde die maximale Farbdichte gemessen (Tabelle 1).

Außerdem wurden die Proben dem Licht einer für Tageslicht normierten Xenonlampe ausgesetzt und mit $4,2 \times 10^6$ lx.h belichtet; danach wurde die prozentuale Dichteabnahme gemessen (Tabelle 1).

Tabelle 1

Probe	Ölbildner	Lichtstabilisiermittel	% Dichteabnahme bei		
			D _{max}	D=0,5	D _{max}
1 (Vergleich)	Trikresylphosphat	-	2,22	79	84
2 (Vergleich)	Dibutylphthalat	-	2,18	81	88
3 (erfindungsgemäß)	Trikresylphosphat	Verbindung S-1	2,32	38	36
4 (")	"	"	2,39	33	21
5 (")	"	"	2,30	66	58
6 (")	Dibutylphthalat	"	2,29	68	60
7 (")	"	"	2,29	39	36
8 (")	"	"	2,34	35	30
9 (")	"	"	2,28	42	39
10 (")	Trikresylphosphat	"	2,31	60	55
11 (")	"	"	2,28	68	57
12 (Vergleich)	"	VP-1	2,31	72	73

Das Beispiel zeigt, daß durch die erfindungsgemäßen Verbindungen hohe maximale Farbdichten erzielt werden und gleichzeitig die Lichtstabilität des Bildfarbstoffs verbessert wird, Die als Vergleich eingesetzte Verbindung VP-1 gemäß GB 2 135 788 bewirkt eine geringere Verbesserung der Lichtstabilität.

Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 beschrieben ein Schichtaufbau hergestellt mit dem Unterschied, daß in der grünpflichtigen Schicht anstelle des Magentakupplers M-5 der Magentakuppler M-14 verwendet wird, Man erhält so die Probe 13 (Vergleich).

Die Proben 14-18 werden in der gleichen Weise wie Probe 13 hergestellt mit dem Unterschied, daß die Schicht 3 in Probe 13 eine der erfindungsgemäßen Verbindungen zugesetzt wurde, In gleicher Weise wird Probe 19 unter Verwendung der Vergleichsverbindung VP-1 hergestellt. Die Verarbeitung und Prüfung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.

M-14

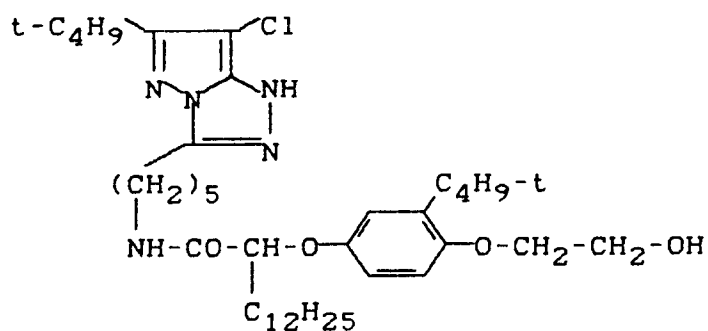


Tabelle 2

Probe	Ölbildner	Lichtstabilisierermittel	D _{max}	% Dichteabnahme bei		
				D=0,5	1,0	D _{max}
13 (Vergleich)	Trikresylphosphat	-	1,49	54	57	35
14 (erfindungsgemäß)	"	Verbindung	1,52	29	23	14
15 (")	"	"	1,55	23	17	8
16 (")	Dibutylphthalat	"	1,50	30	25	16
17 (")	"	"	1,52	23	18	9
18 (")	Trikresylphosphat	"	1,52	30	29	18
19 (Vergleich)	"	"	1,51	35	34	22

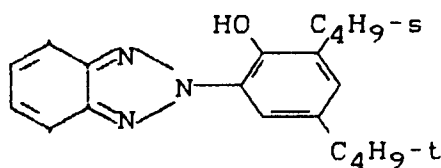
Das Beispiel zeigt, daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen die Lichtstabilität der Bildfarbstoffe verbessert wird. Die als Vergleich eingesetzte Verbindung VP-1 gemäß GB 2 135 788 bewirkt eine geringere Verbesserung der Lichtstabilität.

Beispiel 3

Ein für einen Schnellverarbeitungsprozeß geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus 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.

Probe 20:

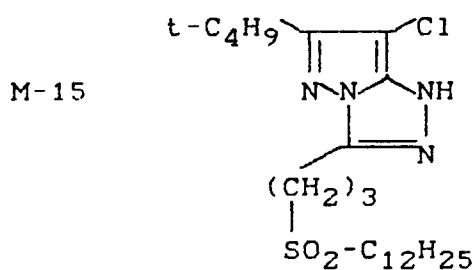
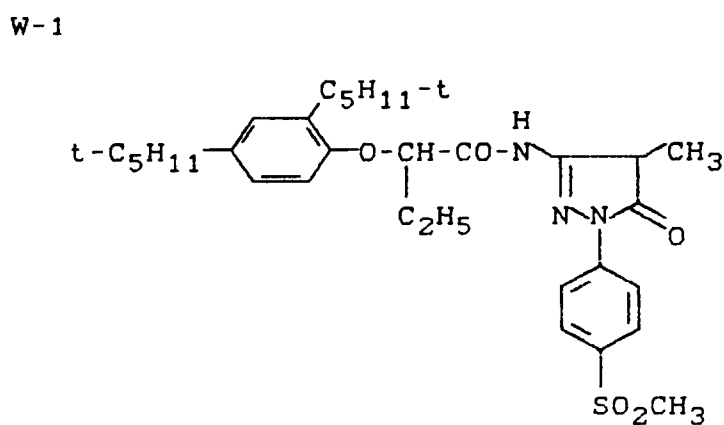
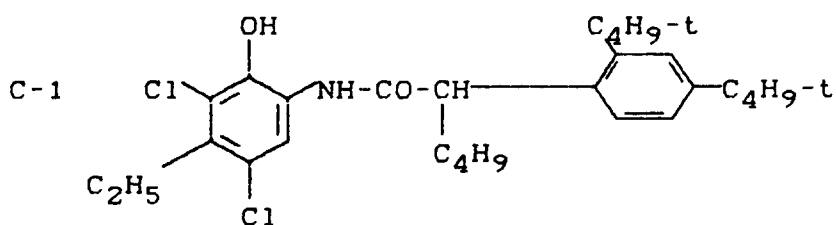
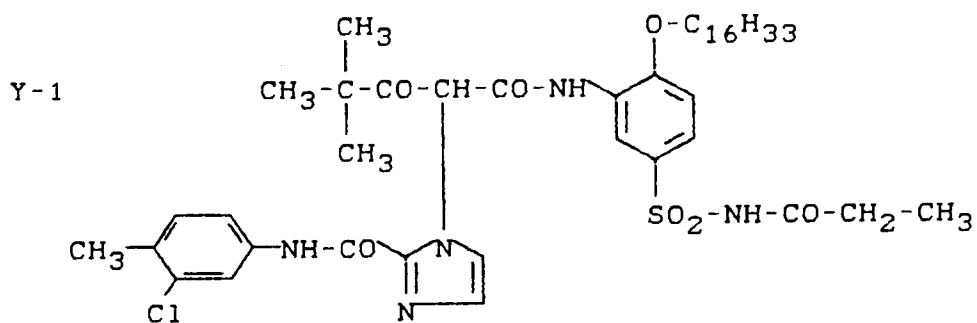
- 10 Schicht 1: (Substratschicht)
0,2 g Gelatine
- Schicht 2: (blauempfindliche Schicht)
blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm) aus 0,63 g
- 15 AgNO₃ mit
1,38 g Gelatine
0,95 g Gelbkuppler Y-1
0,2 g Weißkuppler W-1
0,29 g Trikresylphosphat (TKP)
- 20 Schicht 3: (Schutzschicht)
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
0,40 g Magentakuppler M-15
- 30 0,16 g α-(3-t-Butyl-4-hydroxyphenoxy)-myristinsäure-ethylester
0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon
0,34 g DBP
0,04 g TKP
- Schicht 5: (UV-Schutzschicht)
35 1,15 g Gelatine
0,6 g UV-Absorber der Formel



- 45 0,045g 2,5-Dioctylhydrochinon
0,04 g TKP
- Schicht 6: (rotempfindliche Schicht)
rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm) aus
- 50 0,3 g AgNO₃ mit
0,75 g Gelatine
0,36 g Cyankuppler C-1
0,36 g TKP
- Schicht 7: (UV-Schutzschicht)
55 0,35 g Gelatine
0,15 g UV-Absorber wie in Schicht 5
0,2 g TKP
- Schicht 8: (Schutzschicht)

0,9 g Gelatine

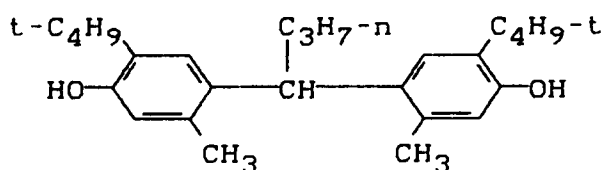
0,3 g Härtungsmittel Carbamoylpyridiniumsalz (CAS Reg.No. 65411-60-1)



Proben 21 bis 27

Proben 21 bis 27 wurden in gleicher Weise hergestellt wie Probe 20 mit dem Unterschied, daß der 4. Schicht (grünempfindlich) ein erfindungsgemäßes Lichtschutzmittel der Formel I (Proben 21 bis 25) bzw. die Vergleichsverbindungen VP-1 und VP-2 (Proben 26 bzw. 27) zugesetzt wurden.

VP-2



Die erhaltenen Proben wurden hinter einem graduierten Graukeil und danach mit den nachfolgend aufgeführten Verarbeitungsbädern wie folgt verarbeitet:

a) Farbentwickler - 45 s - 35 ° C

Triethanolamin	9,0 g
NN-Diethylhydroxylamin	4,0 g
Diethylenglykol	0,05 g
3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methansulfonamidoethyl-anilin-sulfat	5,0 g
Kaliumsulfid	0,2 g
Triethylenglykol	0,05 g
Kaliumcarbonat	22 g
Kaliumhydroxid	0,4 g
Ethylendiamintetraessigsäure di-Na-Salz	2,2 g
Kaliumchlorid	2,5 g
1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz	0,3 g
auffüllen mit Wasser auf 1.000 ml; pH 10,0	

b) Bleichfixierbad - 45 s - 35 ° C

Ammoniumthiosulfat	75 g
Natriumhydrogensulfid	13,5 g
Ammoniumacetat	2,0 g
Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57 g
Ammoniak 25 %ig	9,5 g
auffüllen mit Essig auf 1.000 ml; pH 5,5	

c) Wässern - 2 min - 33 ° C

Danach wurde die maximale Farbdichte gemessen (Tabelle 3); die Proben wurden dem Licht eine für Tageslicht normierten Xenonlampe ausgesetzt und mit 9.6×10^6 lx'h belichtet; anschließend wurde die prozentuale Dichteabnahme gemessen.

Tabelle 3

Probe	Lichtstabilisiermittel	D _{max}	% Dichteabnahme bei D = 0,5 1,0 D _{max}	
20 (Vergleich)	-	2,31	84	79
21 (erfindungsgemäß)	0,30 g Verbindung S-1	2,41	40	33
22 (erfindungsgemäß)	0,30 g Verbindung S-7	2,39	38	31
23 (erfindungsgemäß)	0,30 g Verbindung S-15	2,42	50	41
24 (erfindungsgemäß)	0,40 g Verbindung S-15	2,40	41	31
25 (erfindungsgemäß)	0,30 g Verbindung S-17	2,41	49	43
26 (Vergleich)	0,30 g Verbindung VP-1	2,36	68	62
27 (Vergleich)	0,30 g Verbindung VP-2	2,38	62	56

Das Beispiel zeigt eine deutliche Verbesserung der Lichtstabilität der Bildfarbstoffe durch die erfindungsgemäßen Verbindungen in Gegensatz zu den als Vergleich eingesetzten Verbindungen VP-1 und VP-

2.

Beispiel 4

Ein für die Umkehrverarbeitung geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen mit einer Haftschrift versehenen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

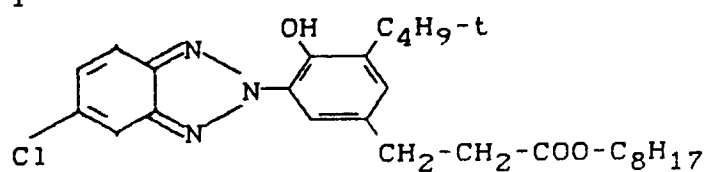
Probe 28

10	Schicht 1	(Antihaloschicht) schwarzes kolloidales Silbersol mit 0,25 g Ag 1,60 g Gelatine
15	Schicht 2	0,24 g UV-Absorber UV-1 (Zwischenschicht) 0,64 g Gelatine
20	Schicht 3	(1. rotempfindliche Schicht) rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (2,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,25 µm) aus 0,60 g AgNO ₃ , mit 0,59 g Gelatine 0,24 g Cyankuppler C-2 0,12 g TKP
25	Schicht 4	(2. rotempfindliche Schicht) rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (3,0 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,43 µm) aus 0,95 g AgNO ₃ , mit 1,96 g Gelatine
30	Schicht 5	0,95 g Cyankuppler C-2 0,48 g TKP (Zwischenschicht) 1,78 g Gelatine 0,24 g Verbindung SC-1
35	Schicht 6	0,12 g TKP (1. grünempfindliche Schicht) Mischung 3:1 aus einer Silberbromidiodidemulsion (1,0 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,26 µm) und einer Silberbromidiodidemulsion (4,0 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,21 µm), beide grünsensibilisiert, aus 0,67 g AgNO ₃ , mit 1,13 g Gelatine
45	Schicht 7	0,14 g Magentakuppler M-16 0,10 g TKP (2. grünempfindliche Schicht) grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (1,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,42 µm) aus 1,05 g AgNO ₃ , mit 2,72 g Gelatine 0,68 g Magentakuppler M-16 0,45 g TKP
50	Schicht 8	(Zwischenschicht) 0,55 g Gelatine 0,10 g Verbindung SC-1
55	Schicht 9	(Gelbfilterschicht) gelbes kolloidales Silbersol mit

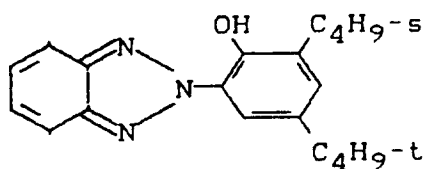
EP 0 563 638 A1

		0,11 g Ag,
		0,45 g Gelatine
	Schicht 10	(Zwischenschicht)
		0,71 g Gelatine
5	Schicht 11	(1. blauempfindliche Schicht)
		blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion
		(4,0 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,28 μm)
		aus 0,58 g AgNO_3 , mit
		1,31 g Gelatine
10		0,24 g Gelbkuppler Y-2
		0,12 g TKP
	Schicht 12	(2. blauempfindliche Schicht)
		blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion
		(3,0 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,66 μm)
15		aus 0,66 g AgNO_3 , mit
		2,04 g Gelatine
		0,83 g Gelbkuppler Y-2
		0,41 g TKP
	Schicht 13	(Zwischenschicht)
20		0,76 g Gelatine
		0,54 g Verbindung SC-1
		0,50 g UV-Absorber UV-2
		0,02 g TKP
	Schicht 14	(Zwischenschicht)
25		Mikrat-Silberbromidiodidemulsion
		(4,0 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,15 μm)
		aus 0,20 g AgNO_3 , mit
		0,57 g Gelatine
	Schicht 15	(Härtungsschicht)
30		0,25 g Gelatine
		0,87 g Härtungsmittel Carbamoylpyridiniumsalz (CAS Reg. No. 65411-60-1)
35		
40		
45		
50		
55		

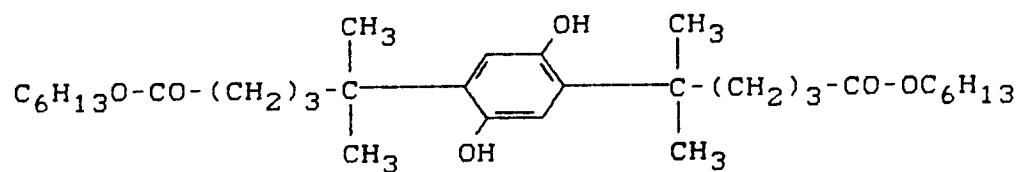
UV-1



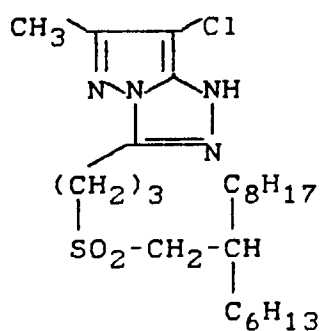
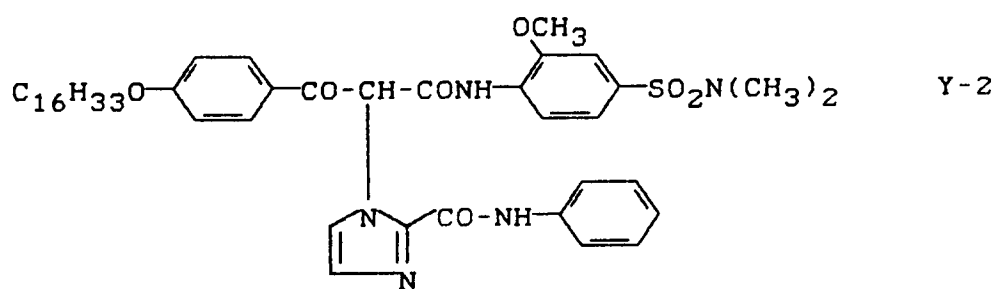
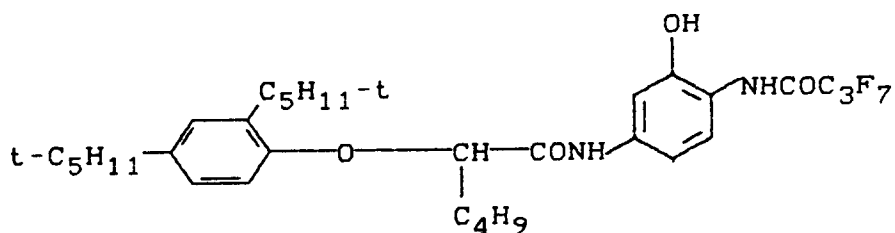
UV-2



SC-1



C-2



M-16

Proben 29-33

Die Proben 29-33 werden in der gleichen Weise hergestellt wie die Probe 28 mit dem Unterschied, daß der 6. und der 7. Schicht (grünempfindliche Schichten) eine erfindungsgemäße Verbindung der Formel I
5 (Proben 29-32) bzw. die Verbindung VP-2 (Probe 33) zugesetzt wird.

Die auf diese Weise hergestellten Proben wurden unter einem graduierten Graukeil belichtet und einer Colorumkehrentwicklung unterzogen, wie beschrieben in "Manual for PROCESSING Kodak Ektachrome Film using Process E7", Eastman Kodak Company, 1977 (vgl. Kodak Publikation Nr. 7-119).

Anschließend wurde die maximale Farbdichte gemessen (Tab. 4) und die Proben dem Licht einer für
10 Tageslicht normierten Xenonlampe ausgesetzt und mit 7.2×10^6 lx•h belichtet; danach wurde die prozentuale Dichteabnahme gemessen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

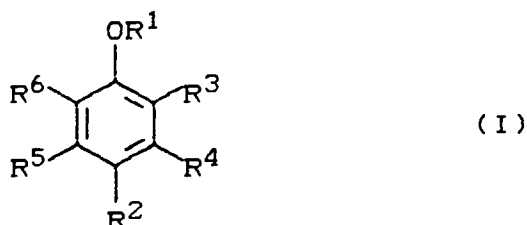
Tabelle 4

Probe	Lichtstabilisierungsmittel	Gew.-% bzgl. M-12	D _{max}	% Dichteabnahme bei D = 0,5 1,0 D _{max}
28 (Vergleich)	-	-	3.96	86 53 29
29 (erfindungsgemäß)	Verbindung S-1	50	4.51	61 30 15
30 (erfindungsgemäß)	Verbindung S-7	50	4.48	62 29 14
31 (erfindungsgemäß)	Verbindung S-15	50	4.46	67 34 18
32 (erfindungsgemäß)	Verbindung S-17	50	4.49	62 31 16
33 (Vergleich)	Verbindung VP-2	50	3.98	76 44 23

Das Beispiel zeigt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen die Lichtstabilität der Bildfarbstoffe verbessern. Die als Vergleich eingesetzte Verbindung VP-2 bewirkt eine geringere Verbesserung.

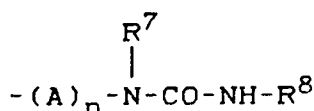
Patentansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht und einem dieser zugeordneten Farbkuppler, dadurch gekennzeichnet, daß es zugeordnet zu mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht eine Kombination aus einem Pyrazoloazolkuppler und einer Verbindung der allgemeinen Formel I enthält

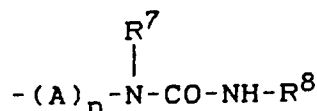


worin bedeuten

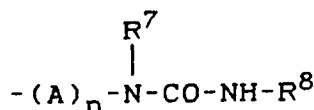
R¹ H, einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Rest, Alkyl oder Aryl;
R² -OH, Alkyl, Aryl, Alkoxy oder



R³, R⁴, R⁵ und R⁶ H, -OH, -COOH, -SO₃H, -SO₂H, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, gegebenenfalls z.B. durch Alkyl und/oder Aryl substituiertes Sulfamoyl, Acylamino oder



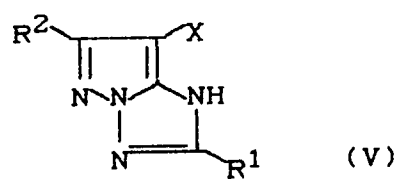
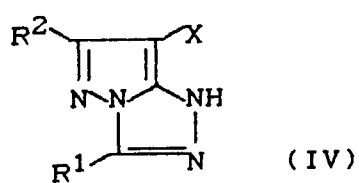
wobei mindestens einer der Reste R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ ein Rest der Formel



ist,

A Alkylen mit 1-6 C-Atomen;
n 0 oder 1;
R⁷ H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl;
R⁸ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl
R¹ und R³ können einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, wobei R² = -OH oder Alkoxy;
R² und R⁴ können einen 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen Ring bilden.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Pyrazoloazolkuppler einer der Formeln IV und V entspricht



10 worin bedeuten

X H oder eine unter den Bedingungen der Farbentwicklung freisetzbare Gruppe;
 R¹, R² H, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkoxy, Aroxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, Sulfamoyl, wobei diese Reste weiter substituiert sein können.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 3858

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 176 845 (AGFA-GEVAERT) * Seite 3, Zeile 22 - Seite 4, Zeile 20 * * Seite 8; Beispiel S9 * * Seite 21, Zeile 13 - Zeile 16 * ---	1,2	G03C7/30 G03C7/392
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 12 (P-655)(2859) 14. Januar 1988 & JP-A-62 169 160 (KONISHIROKU) 25. Juli 1987 * Zusammenfassung * -----	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 01 JUNI 1993	Prüfer MAGRIZOS S.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	