(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 585 546 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.09.1998 Patentblatt 1998/39

(51) Int Cl.[6]: **G03C 7/392**

(21) Anmeldenummer: **93109236.5**

(22) Anmeldetag: **08.06.1993**

(54) **Fotografisches Aufzeichnungsmaterial**

Photographic recording material

Matériau d'enregistrement photographique.

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **01.09.1992 DE 4229132**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.03.1994 Patentblatt 1994/10

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**
51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
- **Weimann, Ralf, dr.**
  W-5090 Leverkusen (DE)
- **Hagemann, Jörg, Dr.**
  W-5000 Köln 80 (DE)
- **Wolff, Erich, Dr.**
  W-5650 Solingen (DE)
- **Sobel, Johannes, Dr.**
  W-5090 Leverkusen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 273 412
US-A- 4 588 679
US-A- 4 735 893

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 3, Nr. 92 (E-128), 04 August 1979**
- **PATENT ABSTRACST OF JAPAN, Band 11, Nr. 226 (P-598), 23 Juli 1987**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 585 546 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidschicht, das in einer Schicht bestimmte Hydrochinondiether als Lichtstabilisiermittel enthält.

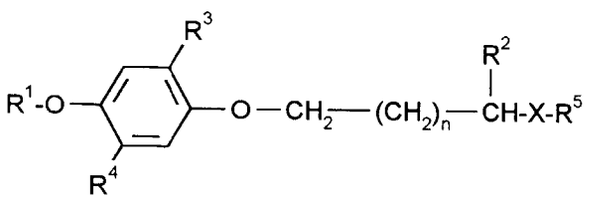
Es ist bekannt, farbige fotografische Bilder durch chromogene Entwicklung herzustellen, d.h. dadurch, daß man bildmäßig belichtete Silberhalogenidemulsionsschichten in Gegenwart geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender Entwicklersubstanzen - sogenannter Farbentwickler - entwickelt, wobei 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 erzeugten Blaugrünfarbstoffe in dieser Hinsicht als besonders anfällig erwiesen.

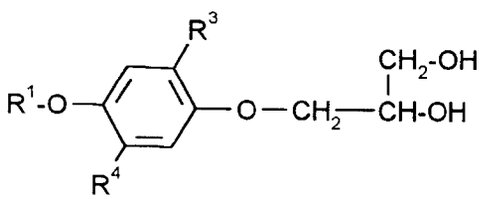
Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diesem Mangel durch besondere Maßnahmen abzuhelfen. Namentlich im Fall der Magentakuppler ist es gelungen, durch lichtstabilisierende Zusätze zu verbesserter Lichtbeständigkeit zu gelangen. Als lichtstabilisierende Mittel eignen sich im wesentlichen phenolische Verbindungen, 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). Auch Hydrochinondialkylether sind bereits als Lichtschutzmittel beschrieben worden, z.B. in US-A-4 588 679 und US-A-4 735 893. Weiterhin sind N-alkylierte Aminophenolether als Lichtschutzmittel vorgeschlagen worden, beispielsweise zur Stabilisierung der aus Pyrazoloazolkupplern erzeugten Bildfarbstoffe, vgl. EP-A-0 273 412. Die bekannten Lichtschutzmittel genügen jedoch noch nicht in jeder Hinsicht den an sie gestellten Anforderungen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial bereitzustellen, das Silberhalogenidemulsionsschichten mit zugeordneten Cyan-, Magenta- bzw. Gelbkupplern enthält und durch Zusatz eines Lichtschutzmittels gegen das Ausbleichen des chromogen gebildeten Farbstoffs unter dem Einfluß von Licht stabilisiert worden ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Cyankuppler zugeordnet ist, mindestens einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Magentakuppler zugeordnet ist, und mindestens einer blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Gelbkuppler zugeordnet ist, das in mindestens einer seiner Schichten eine Hydrochinondietherverbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrochinondietherverbindung eine Verbindung der Formel I mit Ausnahme von Verbindungen der Formel IA ist und daß mindestens einer der vorhandenen Silberhalogenidemulsionsschichten eine Verbindung der Formel I mit Ausnahme von Verbindungen der Formel IA in Kombination mit einem Farbkuppler zugeordnet ist:



(I)



(IA)

worin bedeuten

R^1 Alkyl, Cycloalkyl, Aryl;
R^2 H, Alkyl;

R^3, R^4	H, Alkyl, Cycloalkyl, Halogen, Alkoxy, Aroxy, Acyloxy, Alkylthio, Arylthio, Acyl, Sulfonyl, Sulfamoyl, Acylamino, Sulfonylamino, Nitro;
R^5	H, Acyl, Alkyl,
X	-O- oder -NR^6-;
R^6	H oder Alkyl;
n	0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3.

Ein durch R^1 bis R^6 dargestellter Alkylrest kann geradkettig oder verzweigt, unsubstituiert oder substituiert sein und bis zu 18 C-Atomen enthalten; Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl, Hexyl, tert.-Hexyl, Octyl, Dodecyl; Beispiele für Substituenten sind Halogen (z.B. Chlor), Hydroxy, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Dialkylamino.

Ein durch R^1, R^3 oder R^4 dargestellter Cycloalkylrest ist insbesondere Cyclohexyl oder Cyclopentyl.

Ein durch R^1, dargestellter Arylrest ist insbesondere Phenyl, gegebenenfalls substituiert z.B. mit Alkylsulfonyl, Alkyl und/oder Alkoxy.

Ein durch R^3, R^4 oder R^5 dargestellter oder darin enthaltener Acylrest leitet sich ab von einer aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dicarbonsäure, von einem Kohlensäuremonoester oder von einer Carbaminsäure, Beispiele für solche Acylreste sind Acetyl, 2-Ethylhexanoyl, p-Hydroxybenzoyl, N-n-Butylcarbamoyl, N-t-Butylcarbamoyl, N-Dodecylcarbamoyl, Hexyloxycarbonyl, Dodecyloxycarbonyl. Ein durch R^5 dargestellter Acylrest kann auch von Phosphorsäure, Phosphonsäure oder phosphoriger Säure abgeleitet sein.

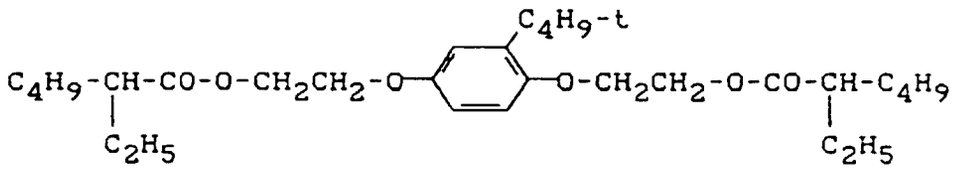
In bevorzugter Ausführungsform der Erfindung entspricht die Hydrochinondietherverbindung der Formel I, worin mindestens einer der Reste R^3 und R^4 für Tertiäralkyl steht.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung entspricht der Hydrochinondietherverbindung der Formel I, worin -X-R^5 für -OH, -O-CH_2-CH_2-OH oder -O-Acyl steht, wobei der Acylrest sich ableitet von aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, von Carbaminsäure, von Kohlensäuremonoestern oder von Phosphorsäure, Phosphonsäure oder phosphoriger Säure.

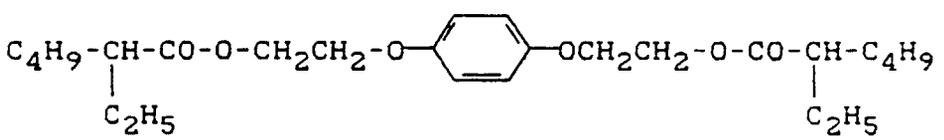
In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung entspricht die Hydrochinondietherverbindung der Formel I, worin n für 0 oder 1 steht.

Beispiele für erfindungsgemäße Hydrochinondietherverbindungen sind im folgenden angegeben.

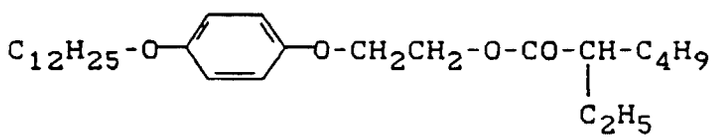
I-1



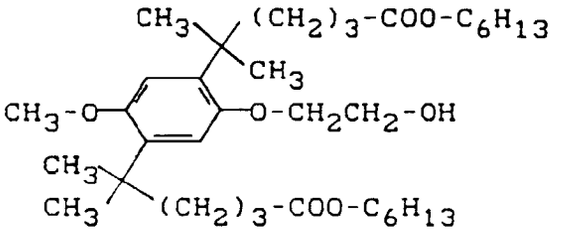
I-2



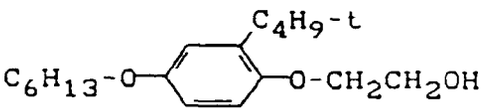
I-3



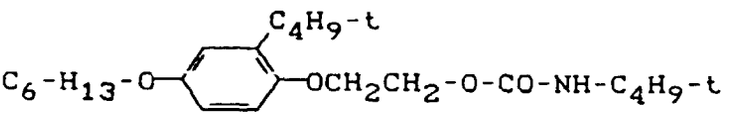
I-4



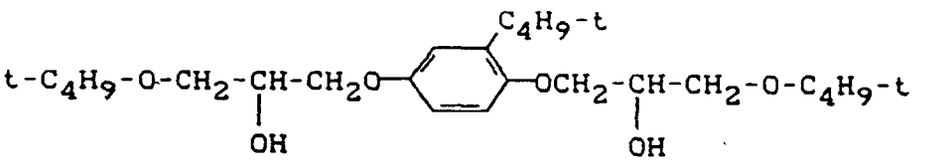
I-5



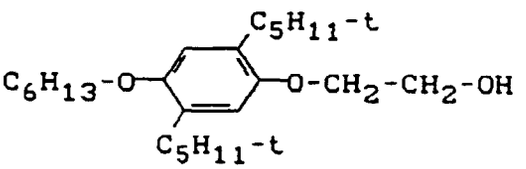
I-6



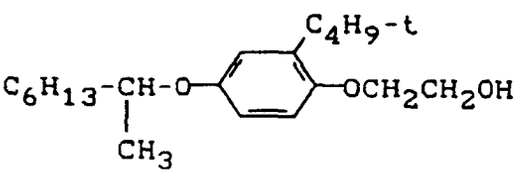
I-7



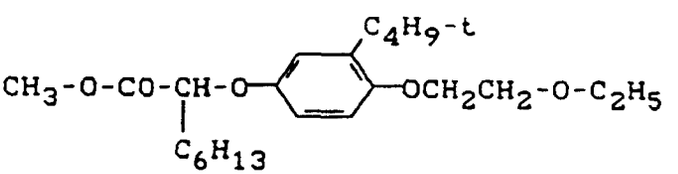
I-8



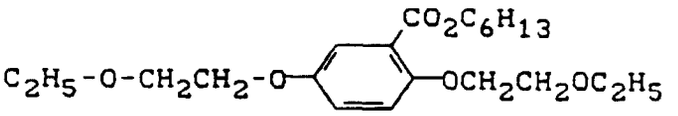
I-9



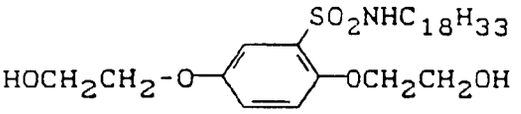
I-10



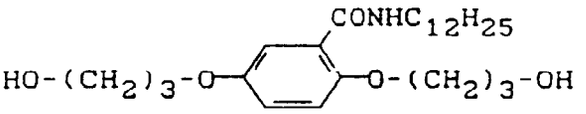
I-11



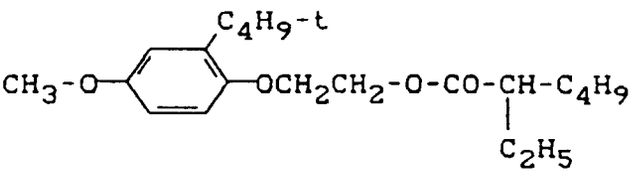
I-12



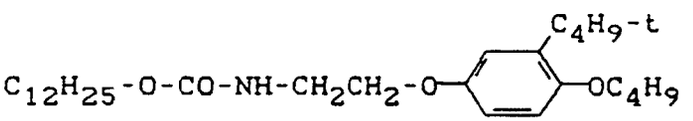
I-13



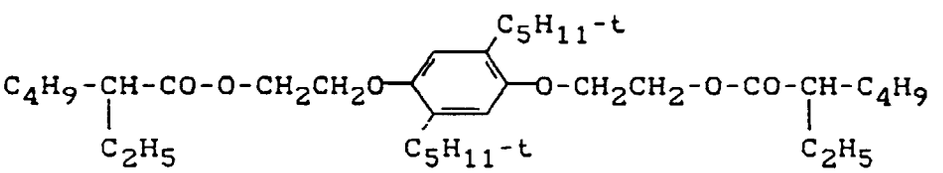
I-14



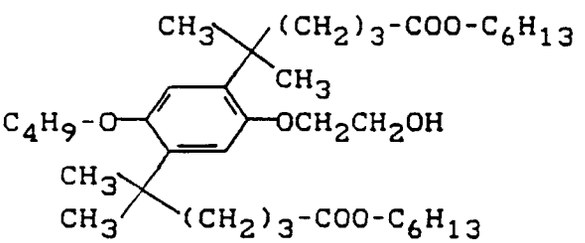
I-15



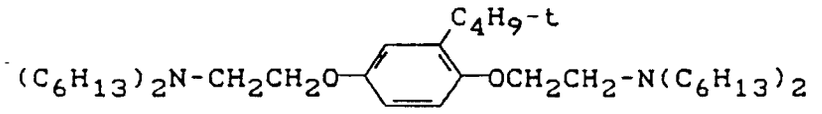
I-16



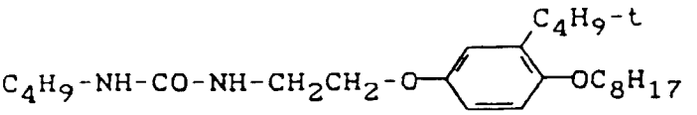
I-17



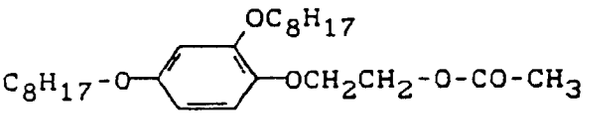
I-18



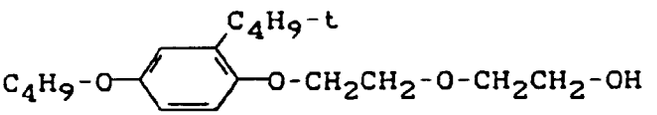
I-19



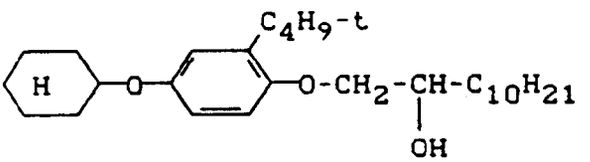
I-20



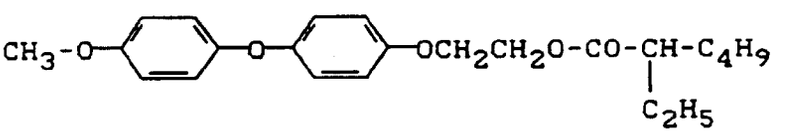
I-21



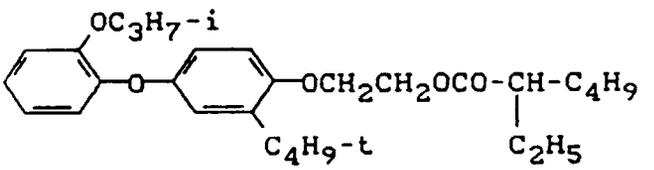
I-22



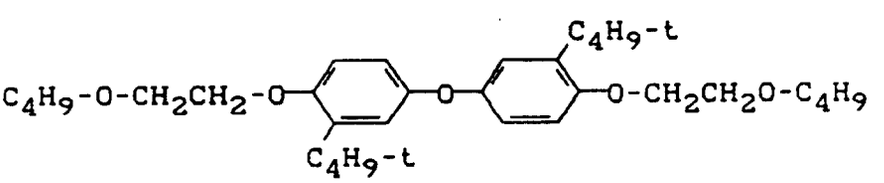
I-23



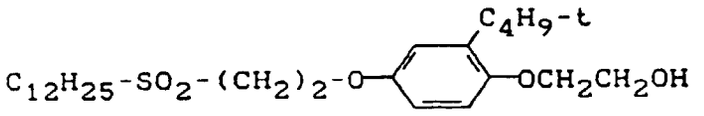
I-24



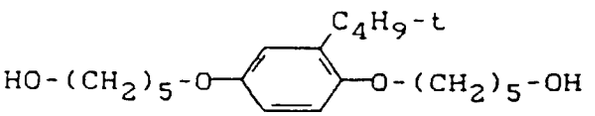
I-25



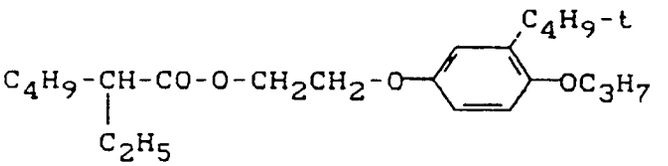
I-26



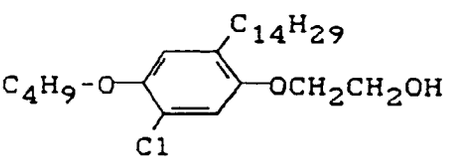
I-27



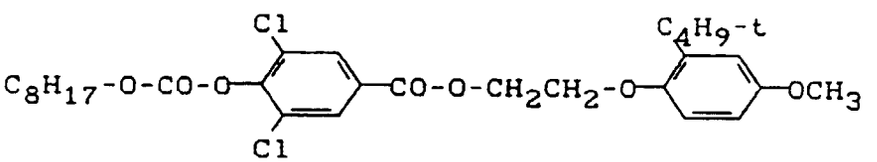
I-28



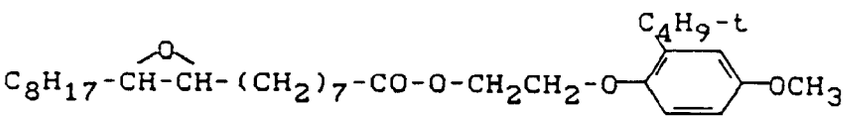
I-29



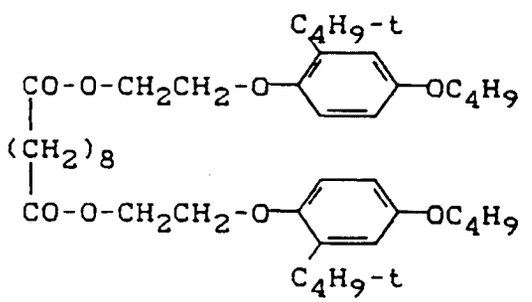
I-30



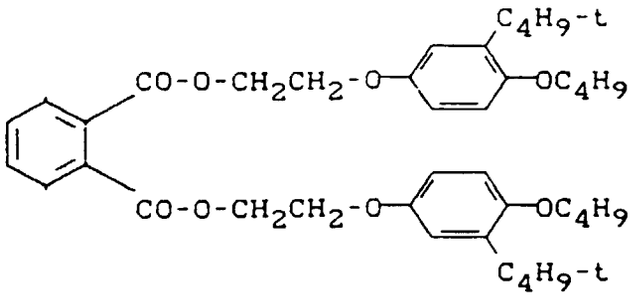
I-31



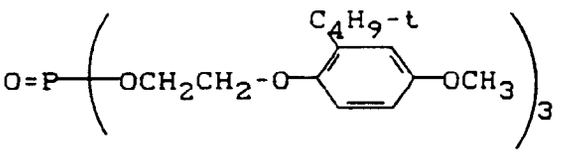
I-32



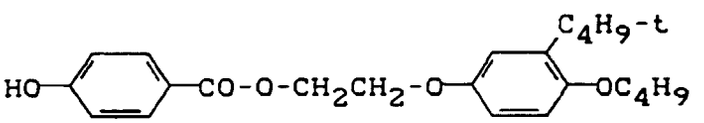
I-33



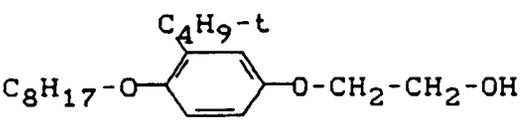
I-34



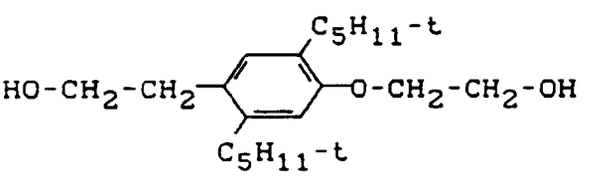
I-35



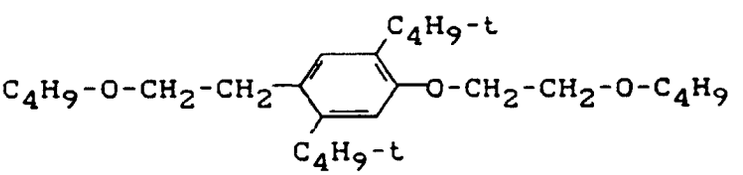
I-36



I-37

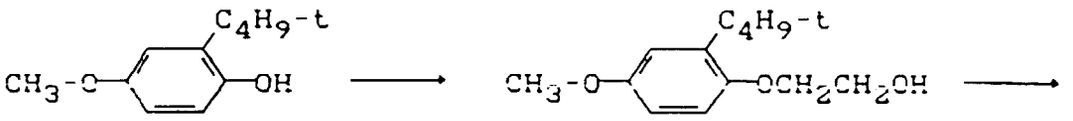


I-38

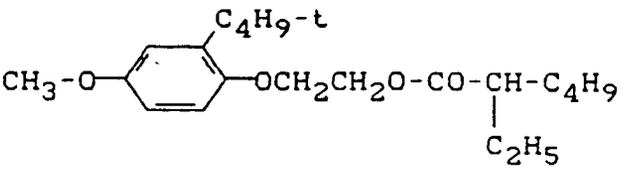


Synthese Beispiel

Synthese des Lichtstabilisators I-14



1 2

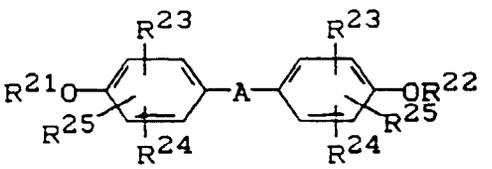


Lichtschutzmittel I-14

18,0 g (100 mmol) 3-tert.-Butyl-4-hydroxyanisol (Verbindung 1) werden in 25,0 g Ethylencarbonat auf 120°C erhitzt. 5,0 g Kaliumcarbonat werden portionsweise zugesetzt und es wird 4 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser eingetragen, in Ether aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Säulenchromatographische Reinigung über Kieselsol ergibt 16,4 g (73 % d.Th.) Verbindung 2.

16,4 g (73,1 mmol) (Verbindung 2, 11,0 g (76,3 mmol) 2-Ethylhexansäure und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure werden in 50 ml Toluol 6 h am Wasserabscheider erhitzt. Anschließend wird die organische Phase mit Natriumhydrogencarbanatlösung und Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Säulenchromatographische Reinigung über Kieselsol ergibt 22,0 g (86 % d.Th.) I-14.

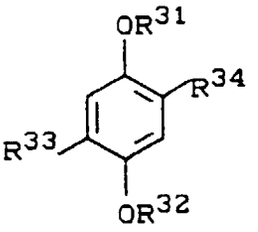
Es hat sich gezeigt, daß die lichtstabilisierende Wirkung, die mit Verbindungen der Formel I erzielt wird, noch deutlich gesteigert werden kann, wenn eine Verbindung der Formel I kombiniert mit mindestens einer Verbindung einer der nachstehenden Formeln II, III, IV und V verwendet wird:



(II)

worin bedeuten

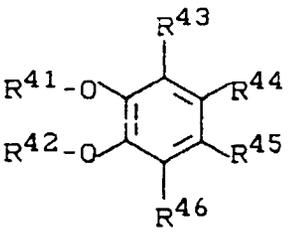
R^{21}, R^{22}	Reste wie R^5;
R^{23}, R^{24}, R^{25}	Reste wie R^3;
A	eine Einfachbindung, $-S(=O)_m-$, Alkylen oder $-NR^{26}-$;
R^{26}	Alkyl oder Acyl;
m	0, 1 oder 2;



(III)

worin bedeuten

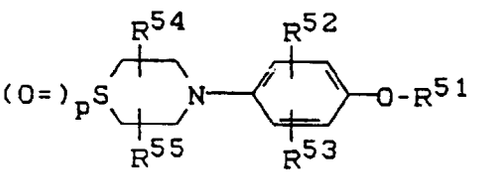
R^{31}, R^{32}	Alkyl, Cycloalkyl;
R^{33}, R^{34}	Reste wie R^3;



(IV)

worin bedeuten

R^{41}, R^{42}	Reste wie R^5;
R^{43}, R^{44}, R^{45}, R^{46}	Reste wie R^3; mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^{44} und R^{45} nicht Alkyl bedeutet;



(V)

worin bedeuten

R^{51}	Alkyl, Cycloalkyl, Aryl;
R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55}	Reste wie R^3;
p	0, 1 oder 2.

Ein durch R^{26} oder R^{51} dargestellter Alkylrest ist ein Alkylrest, wie er auch durch R^1 bis R^6 dargestellt sein kann. Ein durch R^{31} oder R^{32} dargestellter Alkylrest kann geradkettig oder verzweigt sein und bis zu 18 C-Atomen enthalten.

Ein durch R^{31}, R^{32} oder R^{51} dargestellter Cycloalkylrest ist ein Cycloalkylrest, wie er auch durch R^1, R^3 oder R^4 dargestellt sein kann.

Ein durch R^{51} dargestellter Arylrest ist ein Arylrest, wie er auch durch R^1, R^3 oder R^4 dargestellt sein kann.

Ein durch R^{26} dargesteller Acylrest ist ein Acylrest, wie er auch durch R^3, R^4 oder R^5 dargestellt sein kann.

In bevorzugter Ausführungsform der Erfindung steht/stehen

in Formel II: A für Alkylen mit 1-6 C-Atomen oder für $-S(=O)_m-$ mit m = 0, 1 oder 2; R^{21} und R^{22} für H;

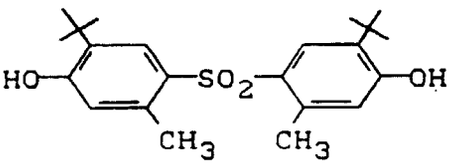
in Formel III: mindestens einer der Reste R^{33} und R^{34} für Alkyl;

in Formel IV: R^{41} und R^{42} für H oder Alkyl;

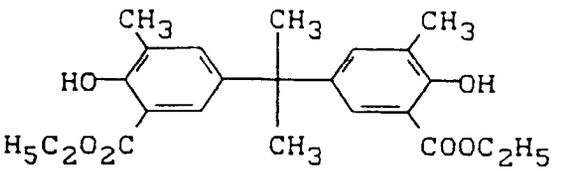
in Formel V: R^{54} und R^{55} für H.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendete Verbindungen der Formeln II, III, IV und V sind nachfolgend angegeben:

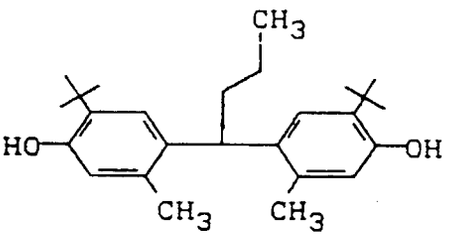
II-1



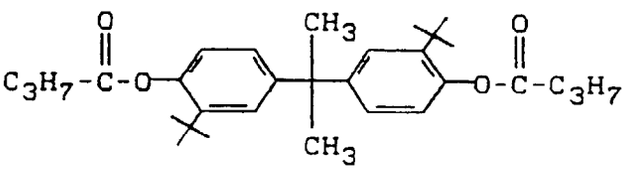
II-2



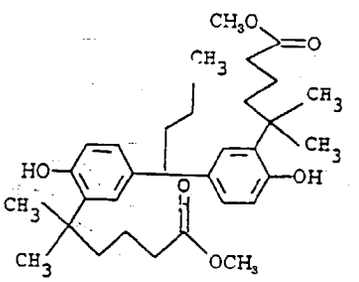
II-3



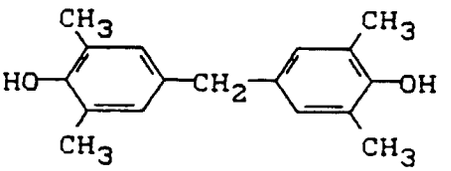
II-4



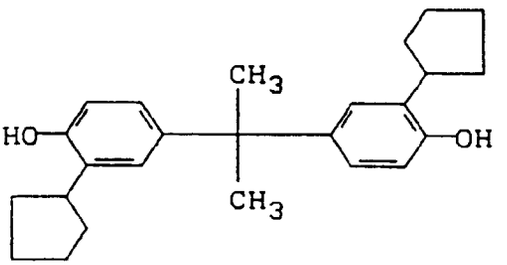
II-5



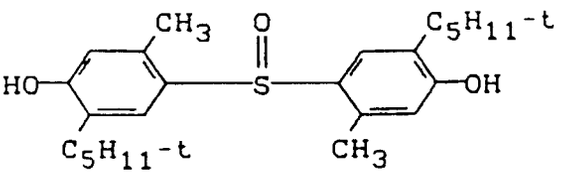
II-6



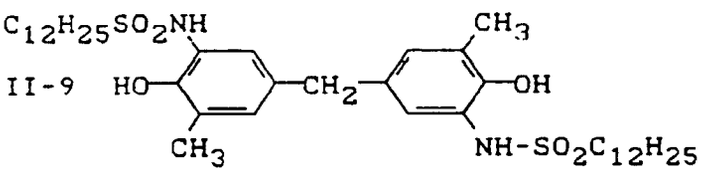
II-7



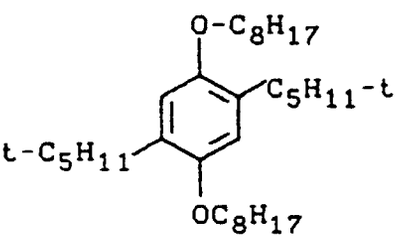
II-8



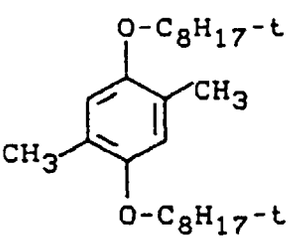
II-9



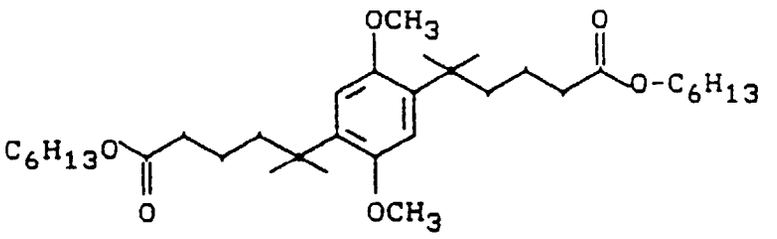
III-1



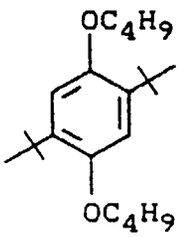
III-2



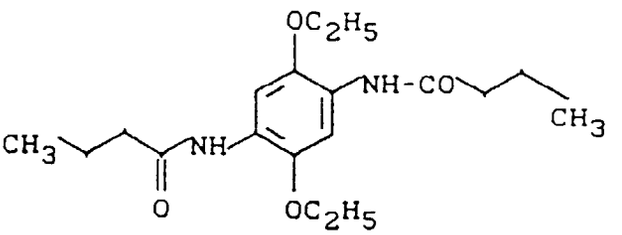
III-3



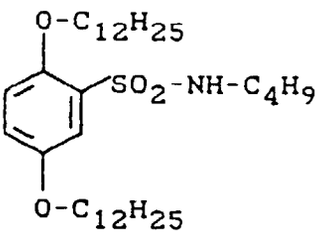
III-4



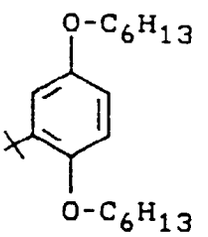
III-5



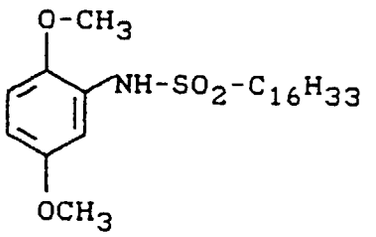
III-6



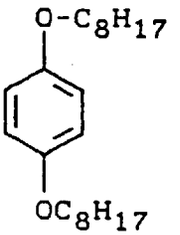
III-7



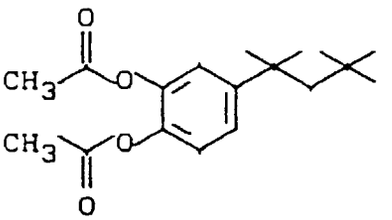
III-8



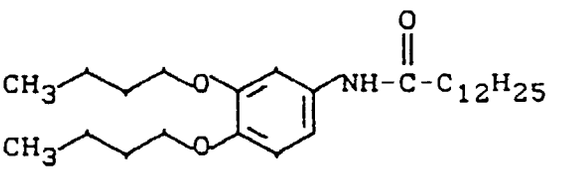
III-9



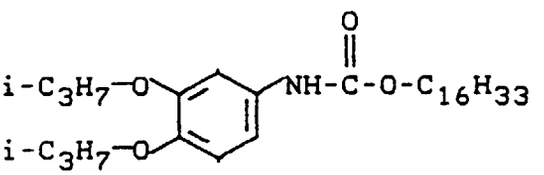
IV-1



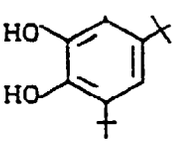
IV-2



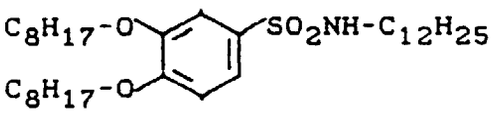
IV-3



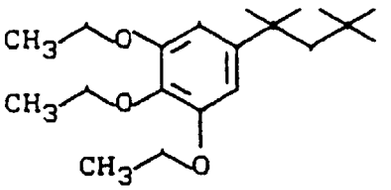
IV-4



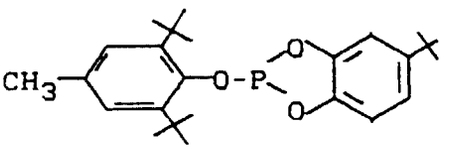
IV-5



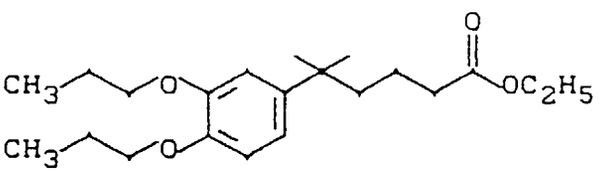
IV-6



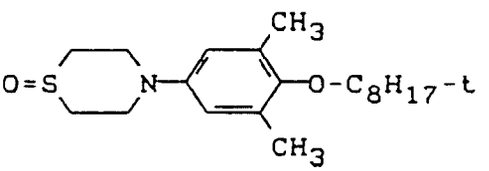
IV-7



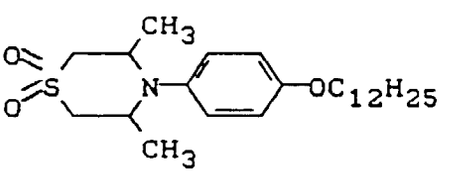
IV-8



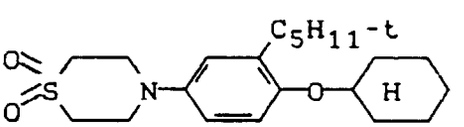
V-1



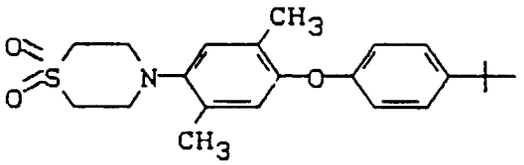
V-2



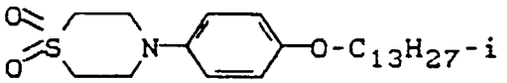
IV-3



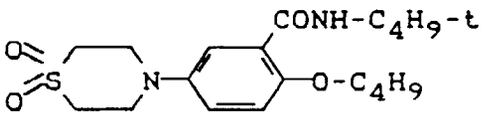
V-4



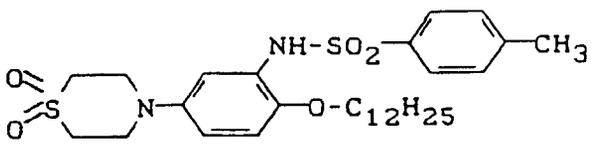
V-5



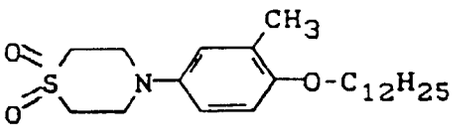
V-6



V-7



V-8



Das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält eine Abfolge mehrerer lichtempfindlicher Silberhalogenidemulsionsschichten mit jeweils zugeordneten Farbkupplern 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 der Formel I in Kombination mit einem Farbkuppler zugeordnet ist. Vorzugsweise wird dabei eine erfindungsgemäße Verbindung der Formel I kombiniert mit mindestens einer Verbindung einer der Formeln II, III, IV und V verwendet. Hierbei treten synergistische Effekte auf, d.h. die bei der Entwicklung erzeugten Azomethinfarbstoffe werden durch eine Kombination aus einer Verbindung der Formel I und einer Verbindung einer der Formeln II, III, IV und V noch besser gegen Licht geschützt als durch eine Verbindung der Formel I alleine. Die Verbindungen der Formel I werden dabei mit Verbindungen einer der Formeln II, III, IV und V in einem Verhältnis von 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:4 bis 4:1 eingesetzt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formeln I, II, III, IV und V wirken dabei in erster Linie als Lichtstabilisierungsmittel, d.h. die aus dem Farbkuppler bei der chromogenen Entwicklung gebildeten Azomethinfarbstoffe weisen in deren Gegenwart eine beträchtlich erhöhte Stabilität gegenüber der Einwirkung von Licht auf. Daneben übernehmen die erfindungsgemäßen Verbindungen ganz oder teilweise auch die Funktion eines Ölbildners für den Farbkuppler, d.h. sie können alleine oder zusammen mit anderen bekannten Ölbildnern als Kupplerlösungsmittel verwendet werden. Dabei machen die erfindungsgemäßen Verbindungen vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-% der gesamten Ölbildnermenge in der jeweiligen Schicht aus. Dementsprechend werden sie bevorzugt in der 0,2 bis 2-fachen Gewichtsmenge, bezogen auf den mit ihnen zusammen verwendeten Farbkuppler, verwendet. Der Umstand, daß weitere Ölbildner gar nicht oder gegebenenfalls nur in geringerer Menge erforderlich sind, wirkt sich günstig auf die Schichtbelastung und/oder die Gesamtschichtdicke der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien aus.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formeln I bis V werden als Lösung in aprotischen (hydrophoben) Lösungsmitteln, z.B. Ethylacetat, bei der Einarbeitung in die Gießlösung für die betreffende Schicht 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. regular 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 Silberbenztriazolat oder Silberbehenat.

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

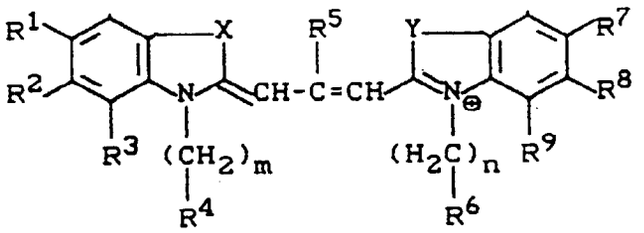
Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und oder spektral sensibilisiert sein; sie können auch durch geeignete Zusätze stabilisiert sein. Geeignete chemische Sensibilisatoren, spektrale Sensibilisierungsfarbstoffe und Stabilisatoren sind beispielsweise in Research Disclosure 17643 (Dezember 1978) beschrieben; verwiesen wird insbesondere auf die Kapitel III, IV und VI.

Das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält mindestens eine rotempfindliche, mindestens eine grünempfindliche und mindestens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht. Zur Einstellung der Empfindlichkeit sind die lichtempfindlichen Schichten in bekannter Weise durch geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe spektral sensibilisiert; bei der blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht kann sich aufgrund der vorhandenen Eigenempfindlichkeit ein Zusatz von Sensibilisierungsfarbstoffen erübrigen.

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

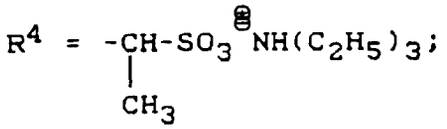
Als Grünsensibilisatoren sind beispielsweise geeignet 9-Ethylcarbocyanine mit Benzoxazol, Naphthoxazol oder einem Benzoxazol und einem Benzthiazol als basische Endgruppen sowie Benzimidazocarbocyanine, die ebenfalls weiter substituiert sein können und ebenfalls mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen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

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



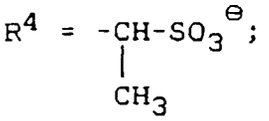
(III)

GS-1: R^1, R^3, R^7, R^9 = H; R^2 = Phenyl;



$R^5 = -C_2H_5$; $R^6 = SO_3^{\ominus}$; R^8 = Cl; m = 2; n = 3; X, Y = O;

GS-2: R^1, R^2, R^7, R^8 = Cl; R^3, R^5, R^6, R^9 = H;



m, n = 2; X, Y = N-C_2H_5;

GS-3: R^1, R^7 = H; R^2, R^3 sowie R^8, R^9 zusammen -CH=CH-CH=CH-; $R^4 = SO_3^{\ominus}Na^{\oplus}$; $R^5 = C_2H_5$; $R^6 = SO_3^{\ominus}$; m, n = 3; X, Y = O;

GS-4: R^1, R^3, R^4, R^7, R^8, R^9 = H; $R^2 = -OCH_3$; $R^5 = -C_2H_5$; $R^6 = SO_3^{\ominus}$; m = 2; n = 4; X = O; Y = S;

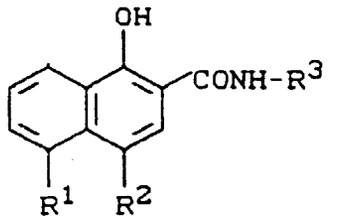
Jede der genannten lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder in bekannter Weise, z.B. bei der sogenannten Doppelschichtanordnung, auch zwei oder auch mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Bei Negativfilmen sind üblicherweise rotempfindliche 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 Zwischenschicht angeordnet, die Mittel zur Unterbindung der Fehldiffusion von Entwickleroxidationsprodukten enthalten kann. Falls mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, können diese einander unmittelbar benachbart sein oder so angeordnet sein, daß sich zwischen ihnen eine lichtempfindliche Schicht mit anderer Spektralempfindlichkeit befindet (DE-A-1 958 709, DE-A-2 530 645, DE-A-2 622 922).

Erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien enthalten üblicherweise in räumlicher und spektraler Zuordnung zu den Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit Farbkuppler zur Erzeugung der unterschiedlichen Teilfarbenbilder Cyan, Magenta und Gelb, wobei mindestens einer der Farbkuppler zusammen mit einer der erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I, vorzugsweise in Kombination mit mindestens einer Verbindung einer der Formeln II, III, IV und V, der betreffenden Silberhalogenidemulsionsschicht zugeordnet ist.

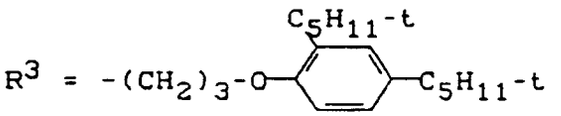
Unter räumlicher Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß der Farbkuppler sich in einer solchen räumlichen Beziehung zu der Silberhalogenidemulsionsschicht befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild und dem aus dem Farbkuppler erzeugten Farbbild zuläßt. Dies wird in der Regel dadurch erreicht, daß der Farbkuppler zusammen mit der Hydrochinondietherverbindung der Formel I, vorzugsweise in Kombination mit mindestens einer Verbindung einer der Formeln II, III, IV und V, in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst enthalten ist oder in einer hierzu benachbarten gegebenenfalls nichtlichtempfindlichen Bindemittelschicht.

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

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



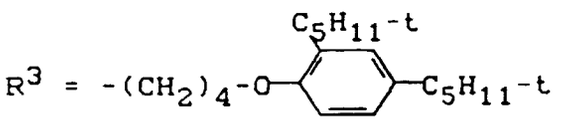
C-1: R^1, R^2= H;



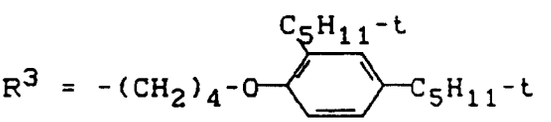
C-2: R^1 = -NHCOOCH$_2$-CH(CH$_3$)$_2$; R^2 = H; R^3 = -(CH$_2$)$_3$-OC$_{12}$H$_{25}$

C-3: R^1 = H; R^2 = -OCH$_2$-CH$_2$-SO$_2$CH$_3$; R^3 =-C$_{16}$H$_{33}$

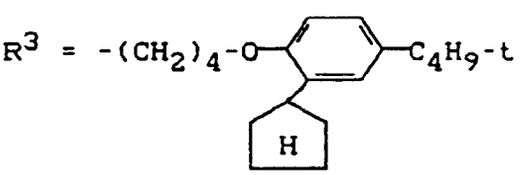
C-4: R^1 = H; R^2 = -OCH$_2$-CONH-(CH$_2$)$_2$-OCH$_3$;



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

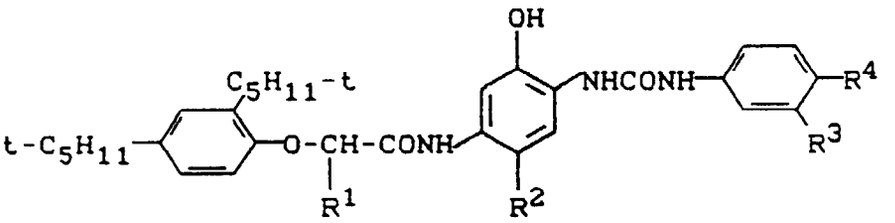


C-6: R^1, R^2 = H;



C-7: R^1 = H; R^2 = Cl; R^3 = -C(C$_2$H$_5$)$_2$-C$_{21}$H$_{43}$

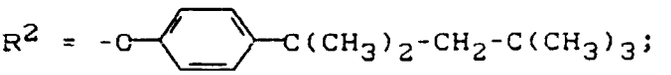
C-8: R^1 = H; R^2 = -O-CH$_2$-CH$_2$-S-CH(COOH)-C$_{12}$H$_{25}$ R^3 = Cyclohexyl



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: $R^1 = -C_4H_9$;



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

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

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

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

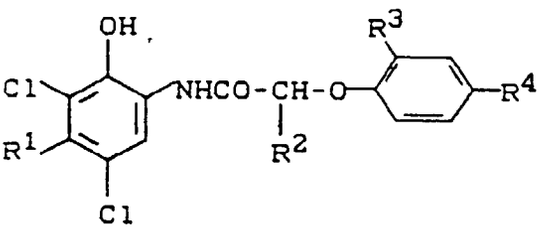
C-15: $R^1 = -C_4H_9$; R^2, R^3 = H; $R^4 = -SO_2-CH_2-CHF_2$

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

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

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

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



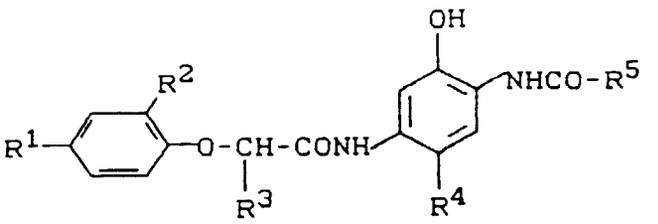
C-20: $R^1 = -CH_3$; $R^2 = -C_2H_5$; R^3, $R^4 = -C_5H_{11}$-t

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



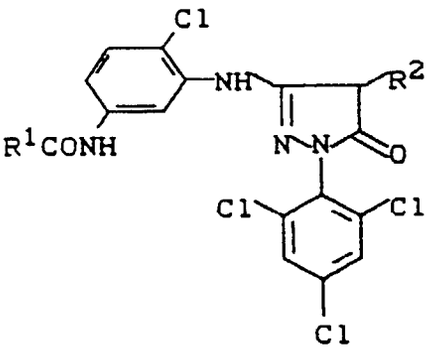
C-25: R^1, R^2 = -C_5H_{11}-t; R^3 = -C_4H_9; R^4 = H; R^5 = -C_3F_7

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

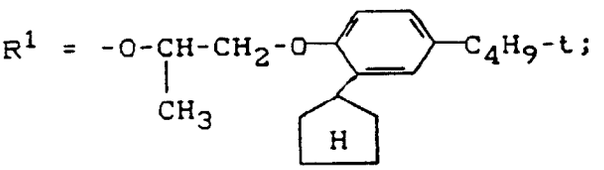
C-27: R^1, R^2 = -C_5H_{11}-t; R^3 = -C_3H_7-i; R^4 = Cl; R^5 = Pentafluorphenyl

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

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

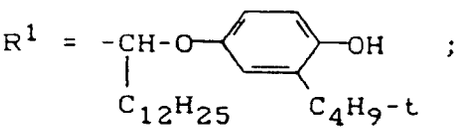


M-1:



R^2 = H

M-2:

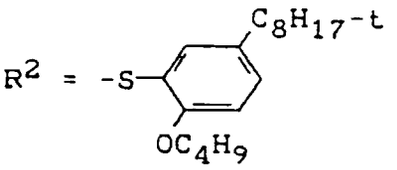


R^2 = H

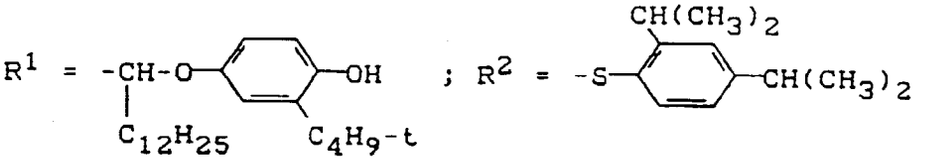
M-3: R^1 = -$C_{13}H_{27}$; R^2 = H

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

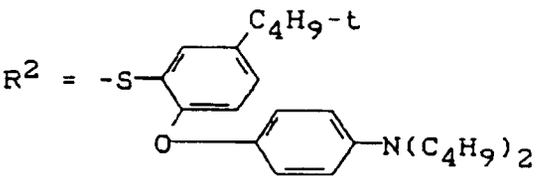
M-5: R^1 = $C_{13}H_{27}$;



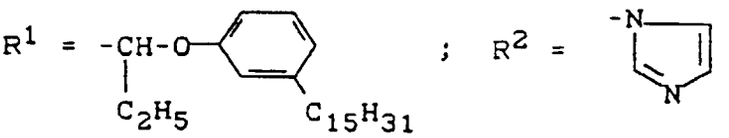
M-6:



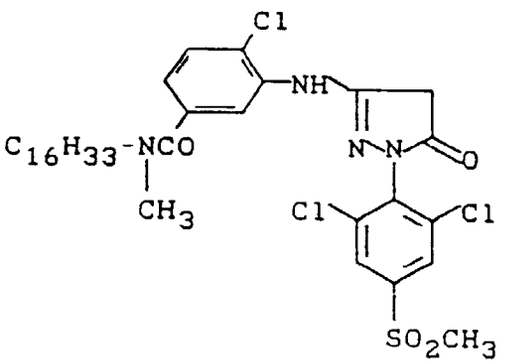
M-7: $R^1 = -C_9H_{19}$;



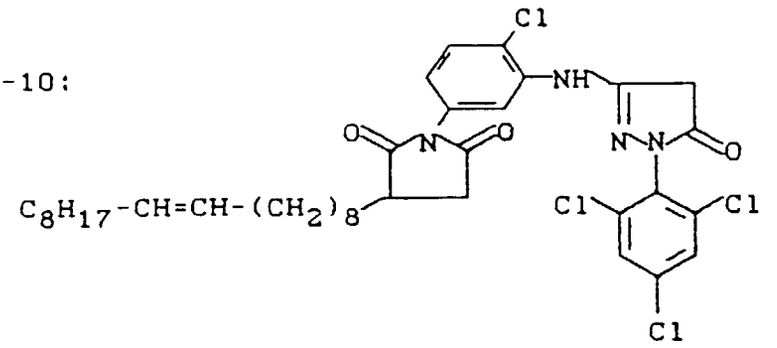
M-8:

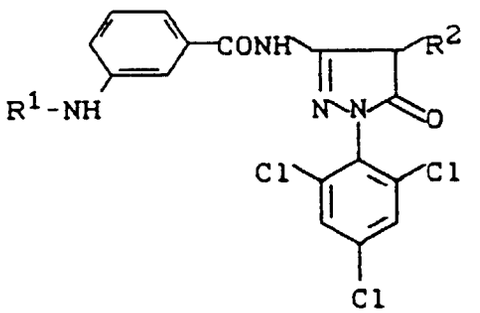


M-9:

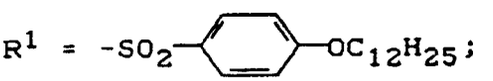


M-10:



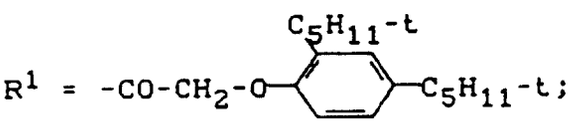


M-11:



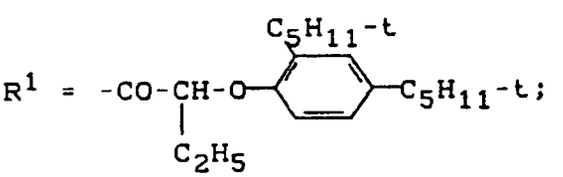
R^2 = H

M-12:



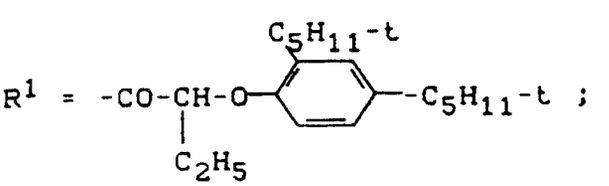
R^2 = H

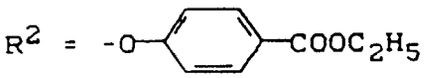
M-13:



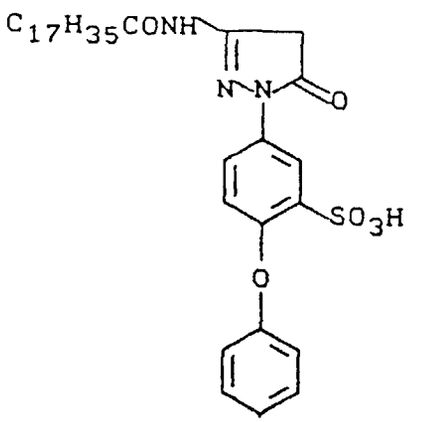
R^2 = H

M-14:

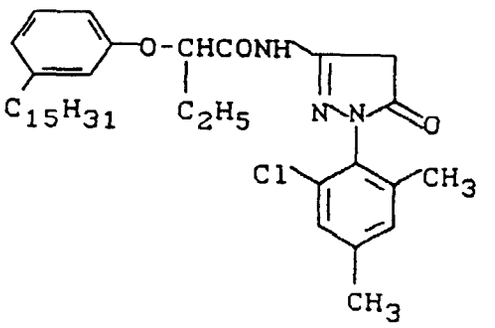




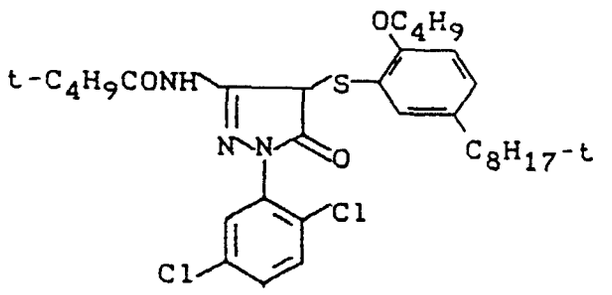
M-15:



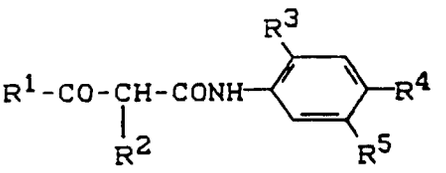
M-16:



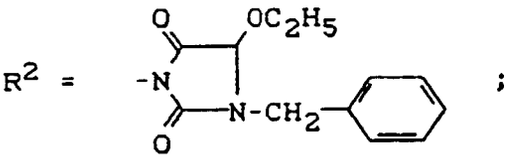
M-17:



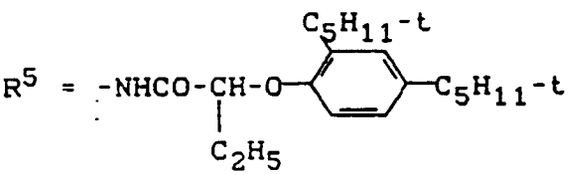
Farbkuppler zur Erzeugung des Teilfarbenbildes Gelb sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des α-Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind α-Benzoylacetanilidkuppler und α-Pivaloylacetanilidkuppler der Formeln



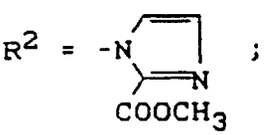
Y-1: $R^1 = -C_4H_9\text{-t}$;



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

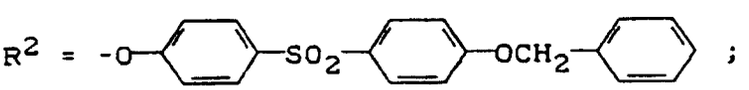


Y-2: $R^1 = -C_4H_9\text{-t}$;



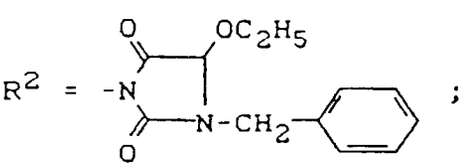
$R^3 = -OC_{16}H_{33}$; $R^4 = H$; $R^5 = -SO_2NHCH_3$

Y-3: $R^1 = -C_4H_9\text{-t}$;



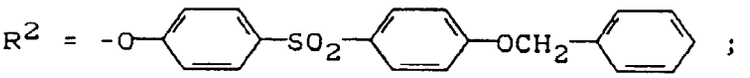
$R^3 = Cl$ $R^4 = H$; $R^5 = -NHSO_2\text{-}C_{16}H_{33}$

Y-4: $R^1 = -C_4H_9\text{-t}$;

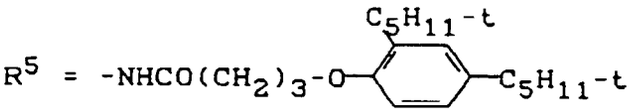


$R^3 = Cl$; $R^4 = H$; $R^5 = -COOC_{12}H_{25}$

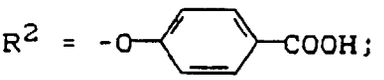
Y-5: $R^1 = -C_4H_9\text{-t}$;



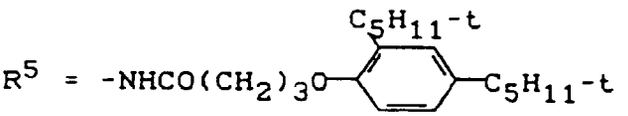
R^3 = Cl; R^4 = H;



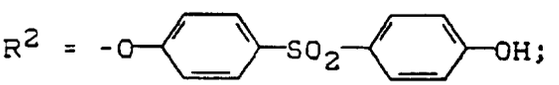
Y-6: R^1 = $-C_4H_9$-t;



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

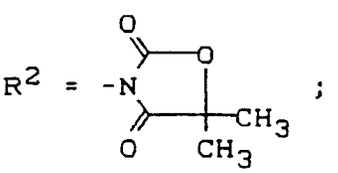


Y-7: R^1 = $-C_4H_9$-t;

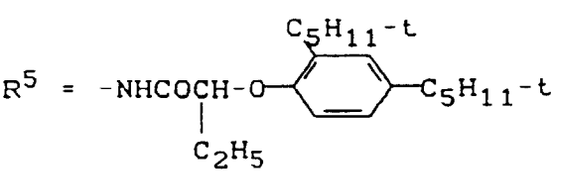


R^3 = Cl; R^4 = H; R^5 = $-NHSO_2-C_{16}H_{33}$

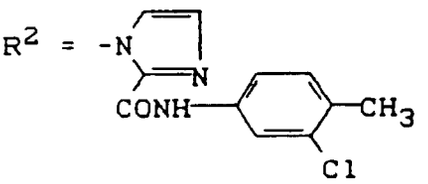
Y-8: R^1 = $-C_4H_9$-t;



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



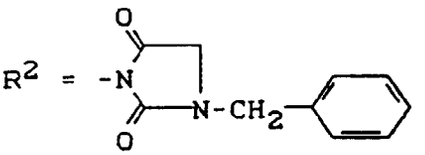
Y-9: R^1 = $-C_4H_9$-t;



;

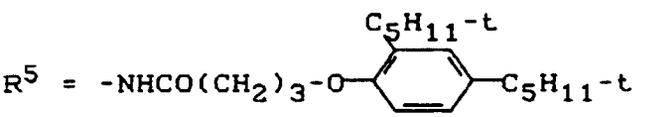
$R^3 = -OC_{16}H_{33}$; R^4 = H; $R^5 = -SO_2NHCOC_2H_5$

Y-10: $R^1 = -C_4H_9$-t;

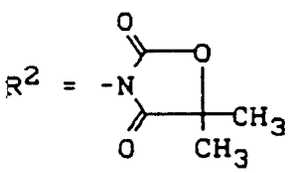


;

R^3 = Cl; R^4 = H

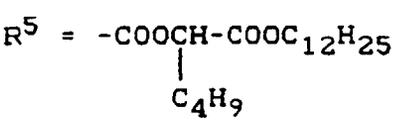


Y-11: $R^1 = -C_4H_9$-t;

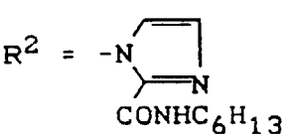


;

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

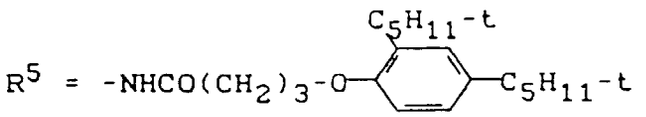


Y-12: $R^1 = -C_4H_9$-t;

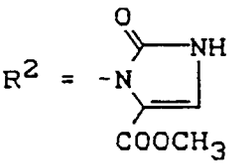


;

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

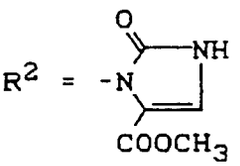


Y-13: $R^1 = -C_4H_9\text{-t}$;

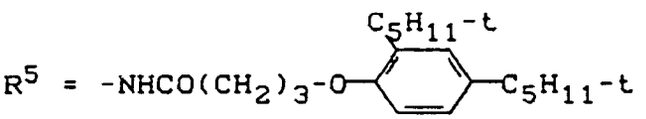


$R^3 = -OC_{16}H_{33}$; $R^4 = H$; $R^5 = -SO_2NHCH_3$

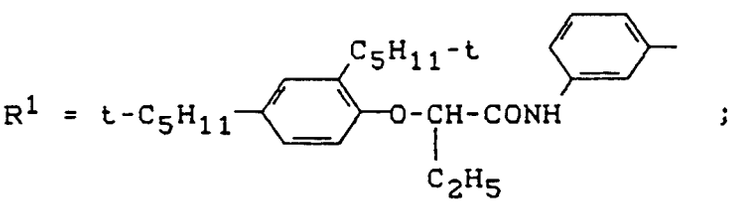
Y-14: $R^1 = -C_4H_9\text{-t}$;



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

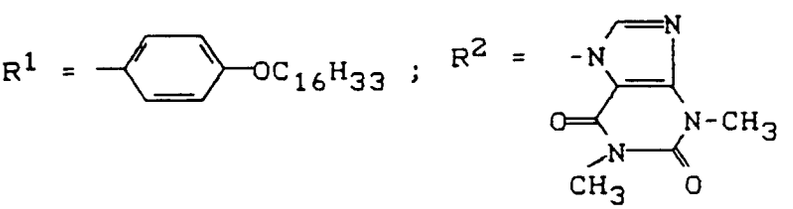


Y-15:



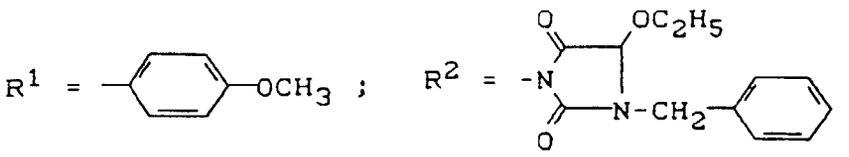
R^2, R^4, $R^5 = H$; $R^3 = -OCH_3$

Y-16:



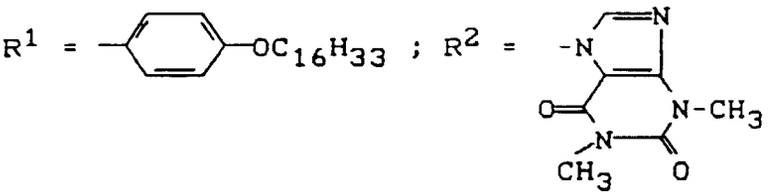
R^3, $R^5 = -OCH_3$; $R^4 = H$

Y-17:



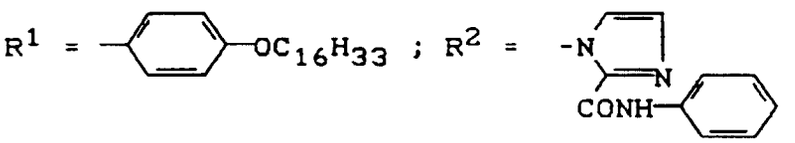
R^3 = Cl; R^4 = H; R^5 = $-COOC_{12}H_{25}$

Y-18:



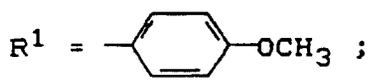
R^3 = Cl; R^4, R^5 = $-OCH_3$

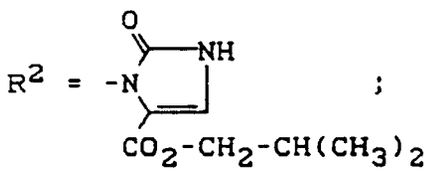
Y-19:



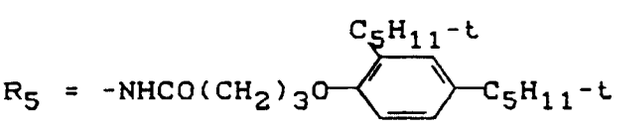
R^3 = $-OCH_3$; R^4 = $-SO_2N(CH_3)_2$; R^5 = H

Y-20:

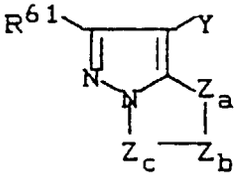




R^3 = $-OCH_3$; R^4 = H;



In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung in mindestens einer seiner Silberhalogenidemulsionsschichten eine Kombination aus einer Hydrochinondietherverbindung der Formel I und einem Magentakuppler der Formel VI



VI

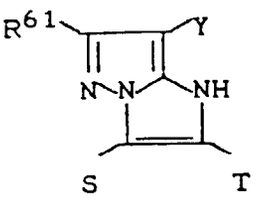
worin bedeuten

R^{61} H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl;

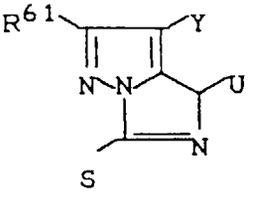
Y H oder eine durch Kupplung freisetzbare Gruppe;

Z_a, Z_b, Zc eine gegebenenfalls substituierte Methingruppe, =N- oder -NH-, wobei entweder die Bindung Z_a - Z_b oder die Bindung Z_b - Z_c eine Doppelbindung und die jeweils andere Bindung eine Einfachbindung ist;

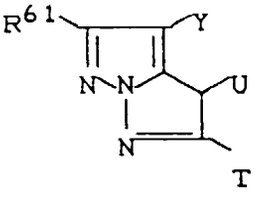
Kuppler der Formel VI werden zusammenfassend als Pyrazoloazolkuppler bezeichnet. Darunter versteht man insbesondere Kuppler, die sich ableiten von Imidazolo[1,,2-b]pyrazol, Imidazolo[3,4-b]pyrazol, Pyrazolo[2,3-b]pyrazol, Pyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazol, Pyrazolo[2,3-b]-1,2,4-triazol, Pyrazolo[2,3-c]-1,2,3-triazol oder Pyrazolo[2,3-d]tetrazol. Die entsprechenden Strukturen sind nachstehend durch die Formeln VIa bis VIg angegeben.



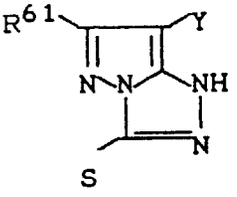
(VIa)



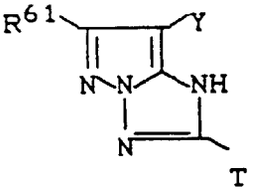
(VIb)



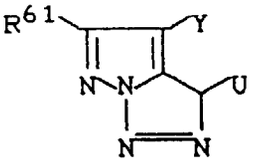
(VIc)



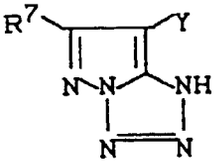
(VId)



(VIe)



(VIf)



(VIg)

In den allgemeinen Formeln (VIa) bis (VIg) stehen die Reste R^{61}, S, T und U für Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkoxy, Aroxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, Sulfamoyl, wobei diese Reste weiter substituiert sein können.

Weiterhin steht Y 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.

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-Äquivalentmagentakupplern.

Beispiele von über Sauerstoff angeknüpften abspaltbaren Gruppen entsprechen der Formel

$$-O-R^{62}$$

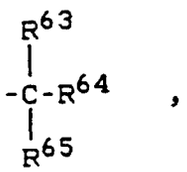
worin R^{62} für einen acyclischen oder cyclischen organischen Rest steht, z.B. für Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe oder Acyl, das sich beispielsweise ableitet von einer organischen Carbon-oder Sulfonsäure. Bei besonders bevorzugten abspaltbaren Gruppen dieser Art bedeutet R^{62} eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe.

Beispiele von über Stickstoff angeknüpften abspaltbaren Gruppen sind in den folgenden deutschen Offenlegungsschriften (DE-A-) beschrieben:
25 36 191, 27 03 589, 28 13 522, 33 39 201.

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

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

Von den Pyrazoloazolkupplern der Formeln VIa bis VIg werden erfindungsgemäß bevorzugt solche der Formeln VId und VIe gemeinsam mit einer Hydrochinondietherverbindung der Formel I verwendet. In den Formeln VId und VIe steht vorzugsweise mindestens einer der Reste R^{61} und S bzw. mindestens einer der Reste R^{61} und T für einen Sekundäralkyl- oder Tertiäralkylrest, d.h. einen Rest der Formel



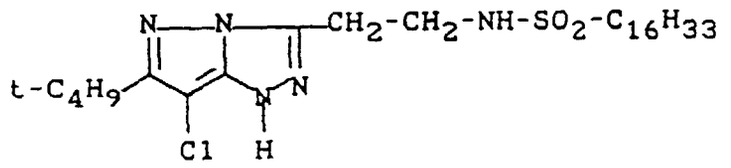
worin R^{63} und R^{64} für Alkyl und R^{65} für H oder einen Substituenten stehen.

Mögliche Substituenten sind Alkyl, Aryl, Cycloalkyl, Hydroxy, Halogen, -COOH, $-SO_3H$, $-SO_2H$, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio, Nitro, Sulfonyl, Sulfamoyl, Sulfonylamino, Acylamino, Carbamoyl, Acyloxy, Alkoxycarbonyl, Aryloxycarbamoyl, Ureido, Carbamoyloxy, Alkoxycarbonylamino, Aryloxycarbonylamino, Alkoxycarbonyloxy und Aryloxycarbonyloxy.

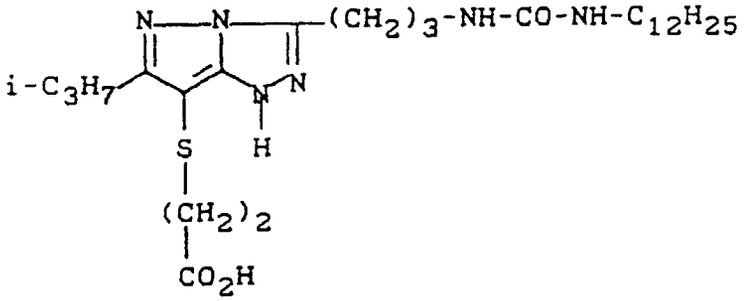
Bevorzugte Substituenten sind Alkyl, Sulfonyl, Sulfonylamino, Sulfamoyl, Ureido, Acylamino, Carbamoyl, Alkoxy, Aryloxy und Alkoxycarbonylamino.

Beispiele für Pyrazoloazolkuppler der Formel VI sind:

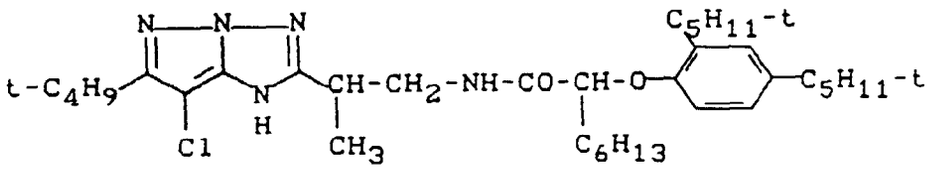
VI-1



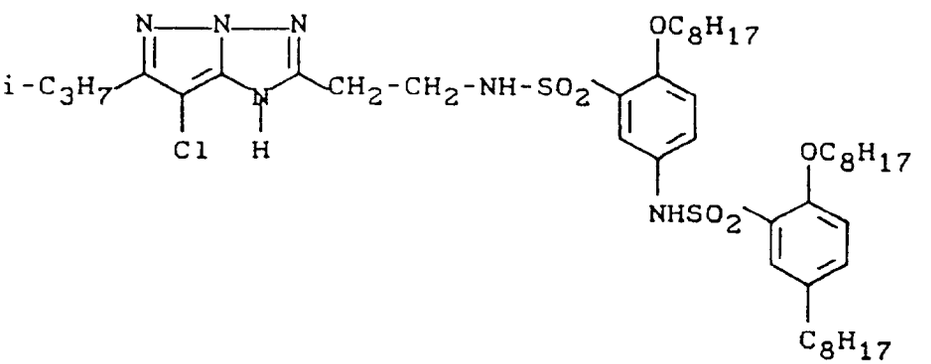
VI-2



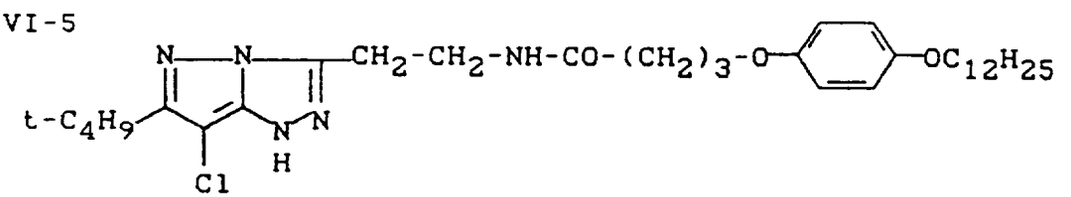
VI-3



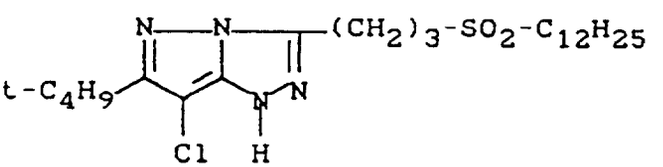
VI-4



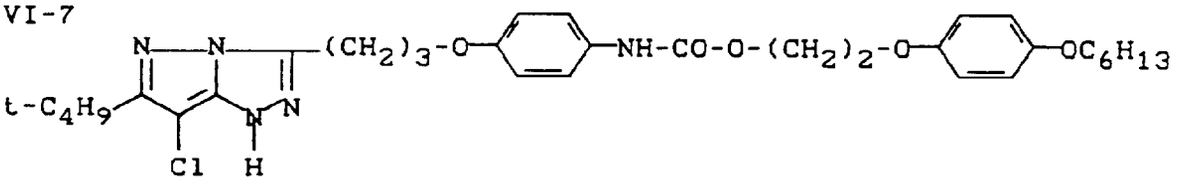
VI-5



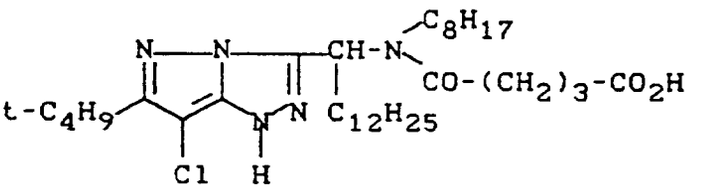
VI-6



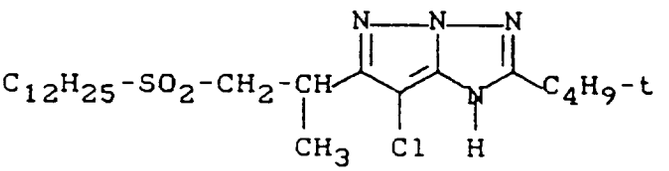
VI-7



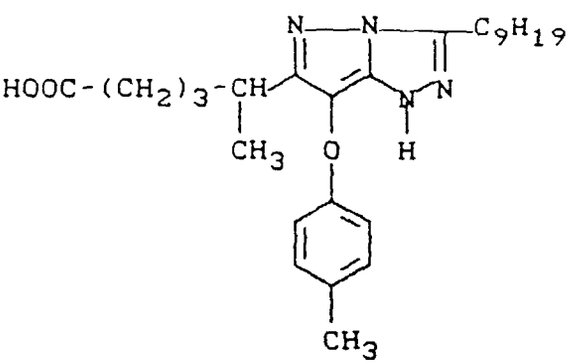
VI-8



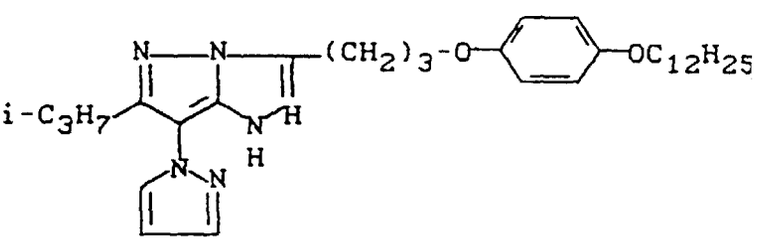
VI-9



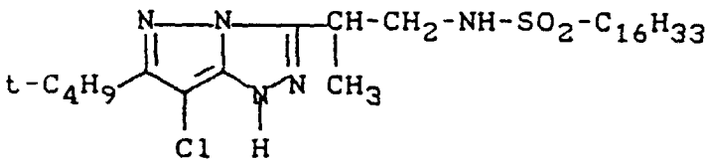
VI-10



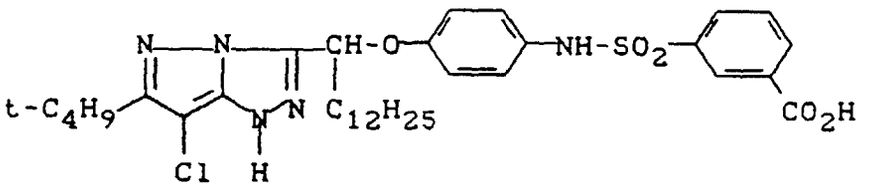
VI-11



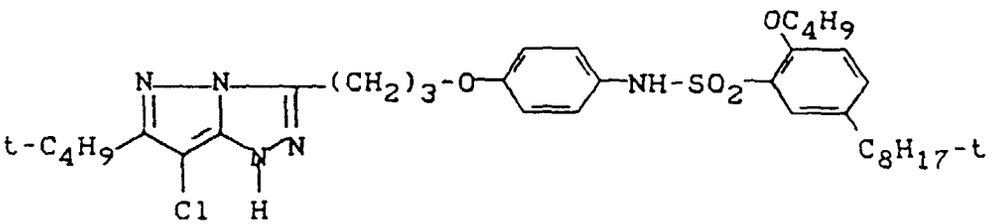
VI-12



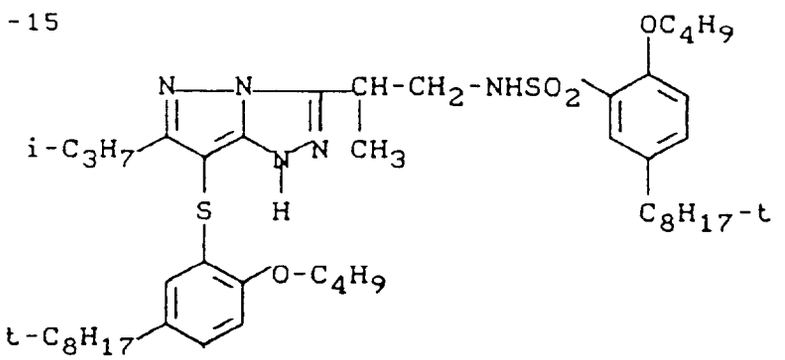
VI-13



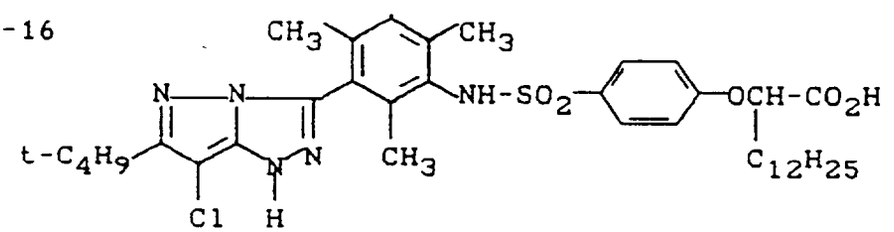
VI-14



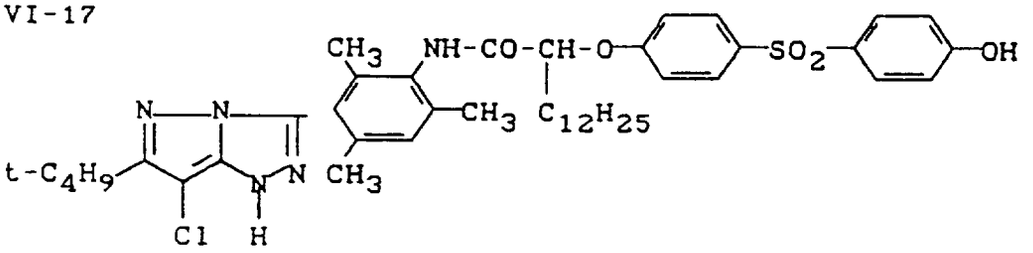
VI-15



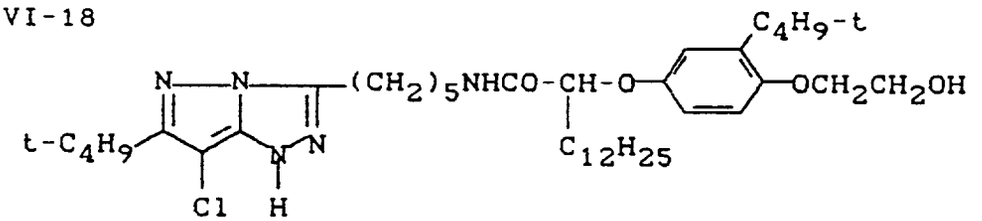
VI-16



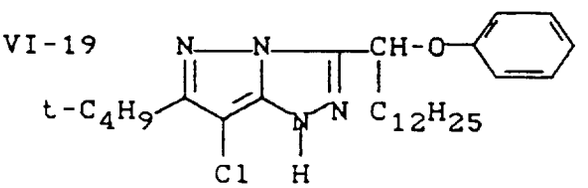
VI-17



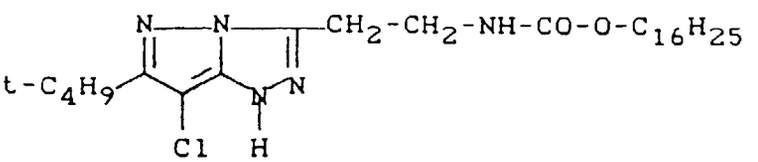
VI-18



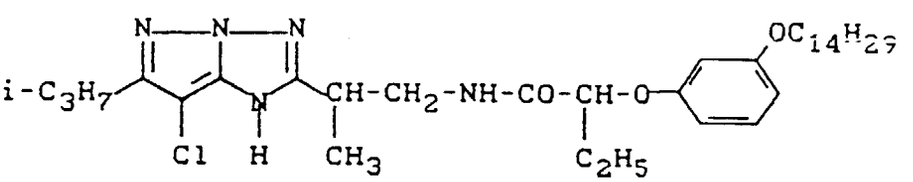
VI-19



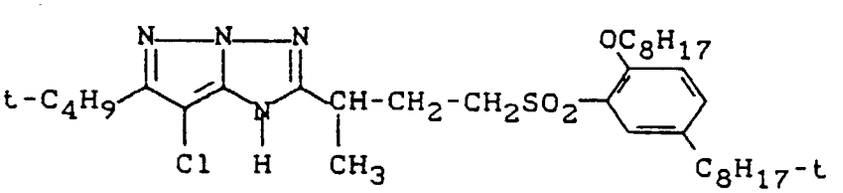
VI-20



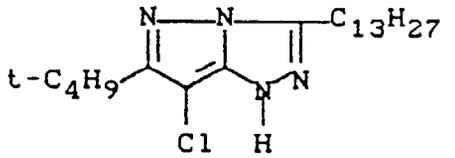
VI-21

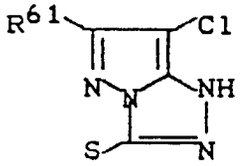


VI-22

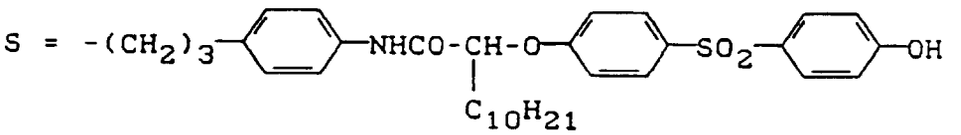


VI-23



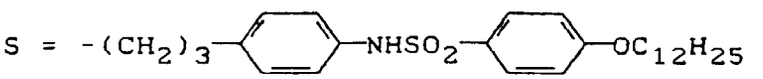


VI-24



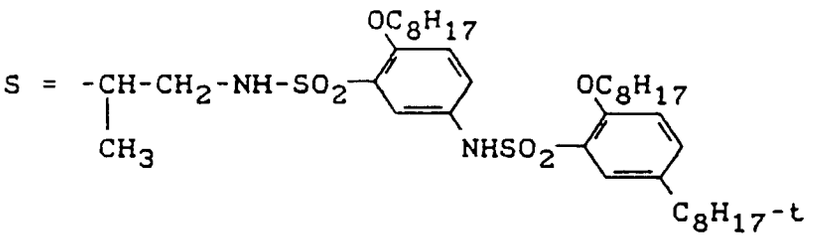
VI-25

$R^{61} = CH_3$



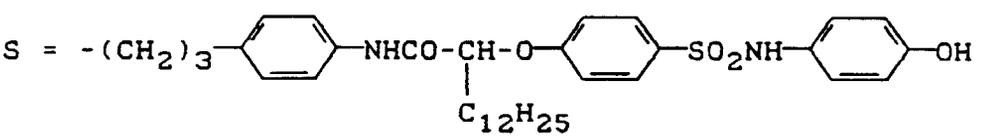
VI-26

$R^{61} = CH_3$



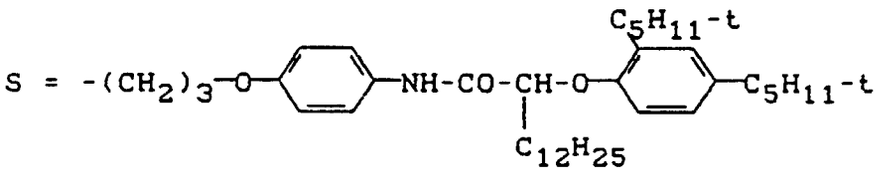
VI-27

$R^{61} = CH_2\text{-}CH(CH_3)_2$



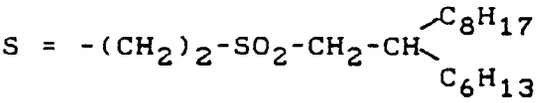
VI-28

$R^{61} = -CH_3$



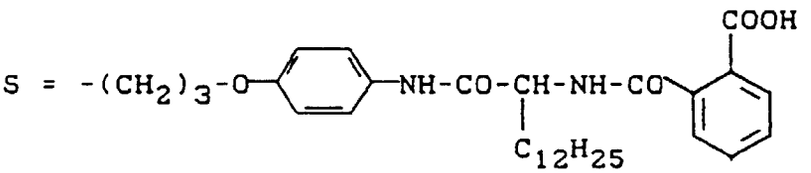
$R^{61} = -CH_3$

VI-29

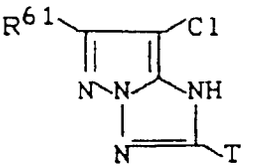


$R^{61} = -CH_3$

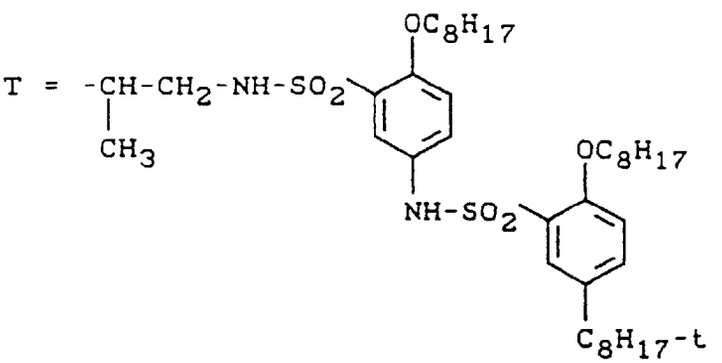
VI-30



$R^{61} = -CH_3$

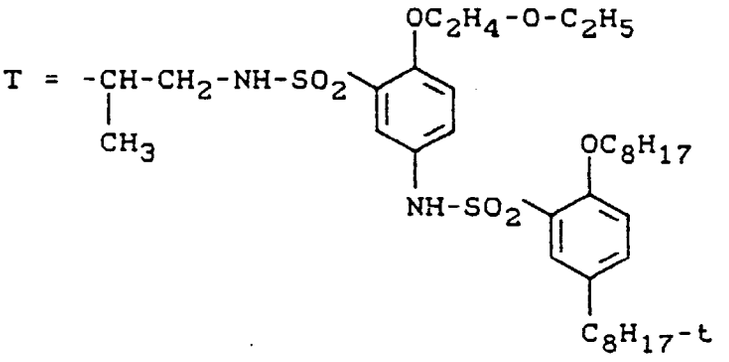


VI-31

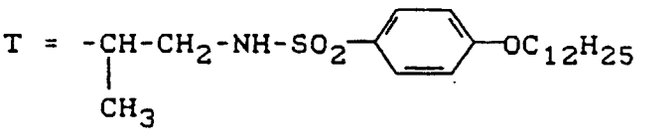


$R^{61} = -CH_3$

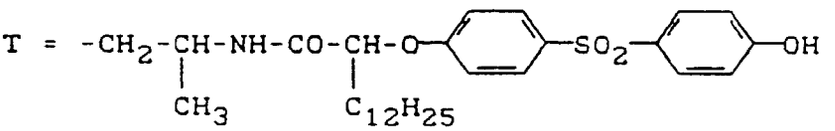
VI-32



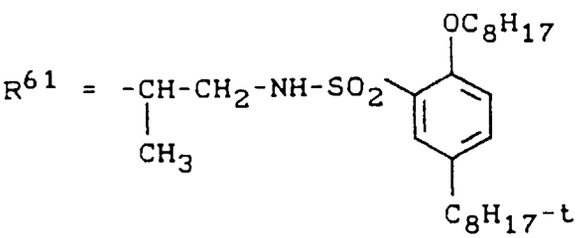
VI-33 $R^{61} = -CH_3$



VI-34 $R^{61} = -C_3H_7\text{-n}$



VI-35 $R^{61} = -CH_3$, $T = -CH_2\text{-}CH_2\text{-}OCH_3$



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, 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 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.

Die verwendeten Kuppler, insbesondere die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Magentakuppler vom Typ der Pyrazoloazole, beispielsweise der Formeln (VId) und (VIe), können auch in polymerer Form, z.B. als Polymerisat-

latex 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.

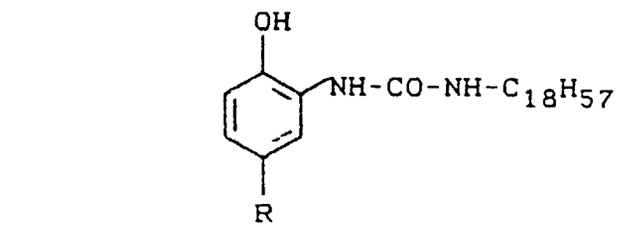
Unter einer schwachen bzw. eingeschränkten Beweglichkeit ist eine Beweglichkeit zu verstehen, die so bemessen ist, daß die Konturen der bei der chromogenen Entwicklung gebildeten diskreten Farbstoffflecken verlaufen und ineinander verschmiert werden. Dieses Ausmaß der Beweglichkeit ist einerseits zu 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 letztgegenannten 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 Bindemittelschichten verwendet.

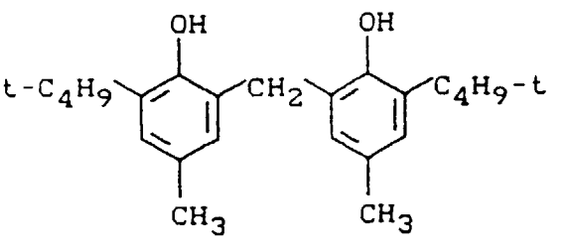
Diese weiteren Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers (Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 5-, 6-, 7- und 8-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole, sterische gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Aminophenole, sterisch gehinderte Amine, Derivate mit veresterten oder veretherten phenolischen Hydroxylgruppen, Derivate mit acylierten Aminogruppen, Metallkomplexe.

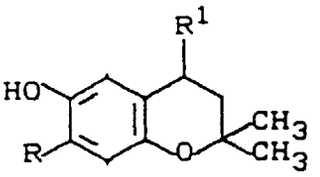
Verbindungen, die sowohl eine sterisch gehinderte Amin-Partialstruktur als auch eine sterisch gehinderte Phenol-Partialstruktur in einem Molekül aufweisen (US-A-4 268 593), sind besonders wirksam zur Verhinderung der Beeinträchtigung von gelben Farbbildern als Folge der Entwicklung von Wärme, Feuchtigkeit 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 Alkoxy und/oder Hydroxygruppen substituiert sind (JP-A-89 835/80) besonders wirksam, ferner auch Alkylureidophenole (deutsche Patentanmeldung P 42 09 346.5).

Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind:

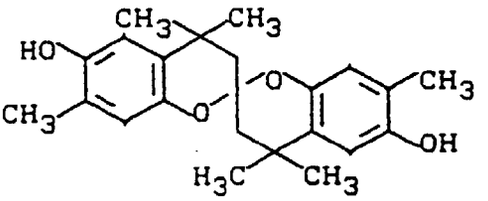


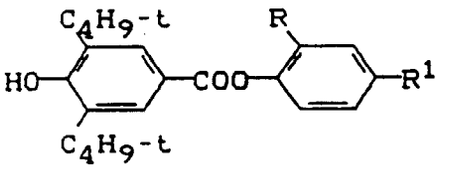
(mit R = $-C_2H_5$, $-C_4H_9$-s, $-C_4H_9$-t)



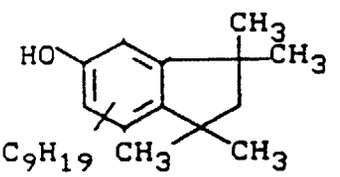


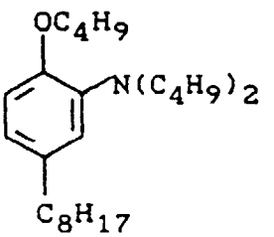
R = $-C_8H_{17}$-t; R^1 = $-CH_3$
R = $-C_8H_{17}$; R^1 = $-C_3H_7$-i

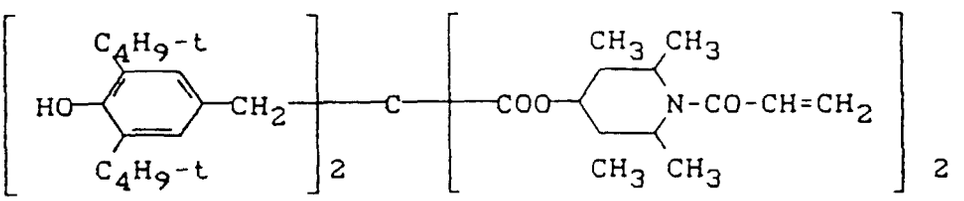


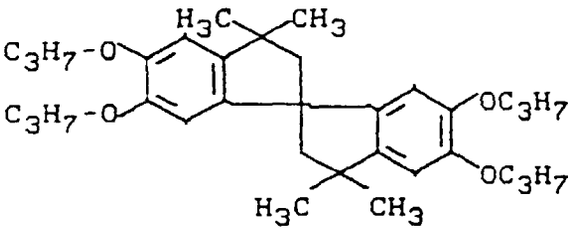


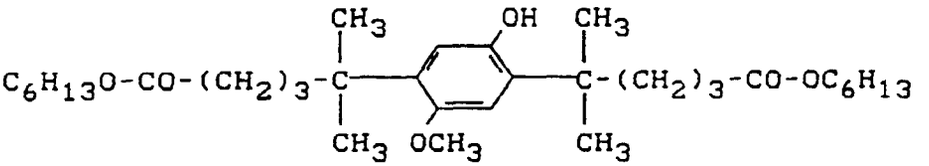
R, R^1 = $-C_4H_9$-t
R, R^1 = $-C_5H_{11}$-t





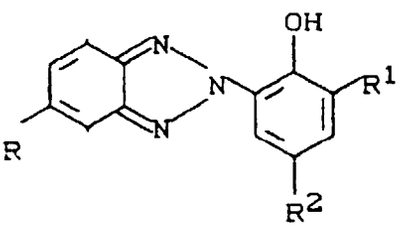






UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A-3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-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, R^1 = H; R^2 = -C_4H_9-t

R = H; R^1, R^2 = -C_4H_9-t

R = H; R^1, R^2 = -C_5H_{11}-t

R = H; R^1 = -C_4H_9-s; R^2 = -C_4H_9-t

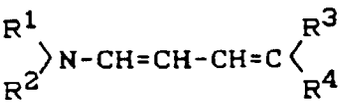
R = Cl; R^1 = -C_4H_9-t; R^2 = -C_4H_9-s

R = Cl; R^1, R^2 = -C_4H_9-t

R = Cl; R^1 = -C_4H_9-t; R^2 = -CH_2-CH_2-$COOC_8H_{17}$

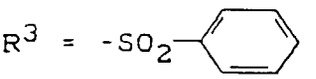
R = H; R = -$C_{12}H_{25}$-i; R^2 = -CH_3

R, R^1, R^2 = -C_4H_9-t



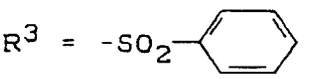
R^1, R^2 = $-C_6H_{13}$; R^3, R^4 = -CN

R^1, R^2 = $-C_2H_5$;



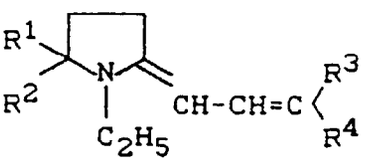
R^4 = $-CO-OC_8H_{17}$

R^1, R^2 = $-C_2H_5$;



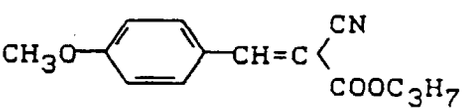
R_4 = $-COO-C_{12}H_{25}$

R^1, R^2 = $-CH_2=CH-CH_2$; R^3, R^4 = -CN



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 = $-CO-NHC_{12}H_{25}$



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.

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 Farbentwicklerverbindung entwickelt. Als Farbentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit haben in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethinfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklerverbindungen sind aromatische mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine, wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-methylsulfonamidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-hydroxyethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-ethyl-N-3-hydroxypropyl)-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin.

Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise beschrieben in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3100 (1951); in G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seiten 545 ff; und in der deutschen Patentanmeldung P 42 41 532.2.

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

Beispiel 1

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 m^2. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen $AgNO_3$ angegeben.

Schichtaufbau Probe 1

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 $AgNO_3$ mit

1,38 g Gelatine
0,95 g Gelbkuppler Y-9
0,2 g Weißkuppler W-1
0,29 g Trikresylphosphat (TKP)

Schicht 3: (Schutzschicht)

1,1 g Gelatine
0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon
0,06 g Dibutylphthalat (DBP)

Schicht 4: (grünempfindliche Schicht)
grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion
(99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm) aus

0,45 g $AgNO_3$ mit
1,08 Gelatine
0,38 g Magentakuppler VI-1
0,08 g 2,5 Dioctylhydrochinon
0,34 g DBP
0,04 g TKP

Schicht 5: (UV-Schicht)

1,15 g Gelatine
0,6 g UV-Absorber UV-1
0,045 g 2,5 Diocytlhydrochinon
0,04 g TKP

Schicht 6: (rotempfindliche Schicht)
rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion
(99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm) aus

0,3 g $AgNO_3$ mit
0,75 g Gelatine
0,36 g Cyankuppler C-24
0,36 g TKP

Schicht 7: (UV-Schutzschicht)

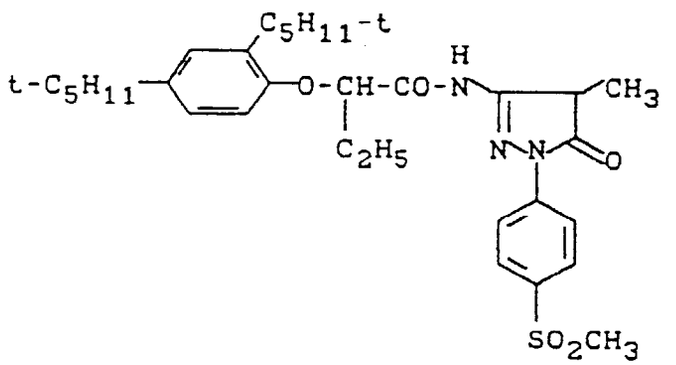
0,35 g Gelatine
0,15 g UV-Absorber UV-1
0,2 g TKP

Schicht 8: (Schutzschicht)

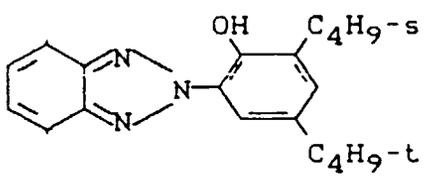
0,9 g Gelatine
0,3 g Härtungsmittel Carbamoylpyridiniumsalz CAS Reg. No. 65411-60-1.

In Schicht 2 wurde folgende Verbindung (Weißkuppler W-1) verwendet:

W-1



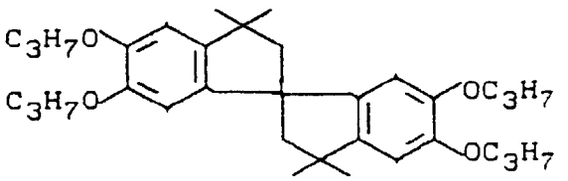
In den Schichten 5 und 7 wurde folgende Verbindung (UV-Absorber UV-1) verwendet.



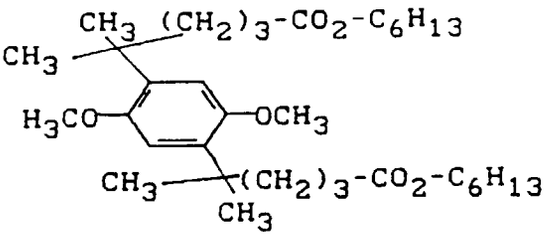
Proben 2 bis 20

Proben 2 bis 9 wurden in der gleichen Weise wie Probe 1 hergestellt mit dem Unterschied, daß der Schicht 4 zusätzlich 0,31 g Lichtschutzmittel der Strukturformeln VP-1 bis VP-3 bzw. erfindungsgemäße Lichtschutzmittel der Strukturformel I zugesetzt wurde. Bei den Proben 10 bis 13, 14 bis 17 und 18 bis 20 wurde der Kuppler VI-1 in der aus nachfolgender Tabelle ersichtlichen Menge durch andere Kuppler der Formel VI ersetzt. Bei Kuppler VI-23 wurde zusätzlich in der 4. Schicht 0,34 g DBP und 0,04 g TKP durch 0,38 g 2,4-Di-tert-pentylphenol ersetzt (Proben 18 bis 20).

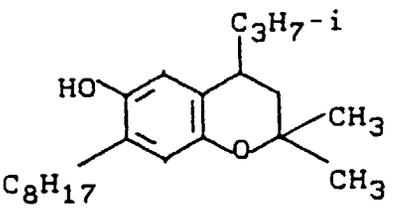
Den Proben 11 bis 12, 15 bis 16 und 19 mit Kuppler der Formel VI wurde erfindungsgemäß 0,31 g Lichtschutzmittel der Formel I zugesetzt. Die Proben 2 - 4, 13, 17 und 20 enthielten eine Vergleichsverbindung einer der Formeln VP-1, VP-2, VP-3.



VP-1



VP-2



VP-3

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

Die Proben wurden dem Licht einer für Tageslicht norminierten Xenonlampe ausgesetzt und mit 5,0 x 10^6 lx'h belichtet; danach wurde die prozentuale Dichteabnahme gemessen (Tabelle 1).

Tabelle 1

Probe			Kuppler-verbindung	Lichtstabilisiermittel	Bestrahlung 5.10^6 lux.h % Dichteabnahme bei D = 1,0	D = 2,0
1	(Vergleich)	0,38 g	VI-1	-	79	23
2	(Vergleich)	"	VI-1	0,31 g Verbindung VP-1	43	17
3	(Vergleich)	"	VI-1	0,31 g Verbindung VP-2	55	21
4	(Vergleich)	"	VI-1	0,31 g Verbindung VP-3	45	18
5	(erfindungsgemäß)	0,38 g	VI-1	0,31 g Verbindung I-1	25	10
6	(erfindungsgemäß)	"	VI-1	0,31 g Verbindung I-4	18	7
7	(erfindungsgemäß)	"	VI-1	0,31 g Verbindung I-5	13	5
8	(erfindungsgemäß)	"	VI-1	0,31 g Verbindung I-7	22	8
9	(erfindungsgemäß)	"	VI-1	0,31 g Verbindung I-14	24	7
10	(Vergleich)	0,42 g	VI-5	-	26	6
11	(erfindungsgemäß)	"	VI-5	0,31 g Verbindung I-4	11	6
12	(erfindungsgemäß)	"	VI-5	0,31 g Verbindung I-5	8	3
13	(Vergleich)	"	VI-5	0,31 g Vergl.Verb.VP-1	23	6
14	(Vergleich)	0,34 g	VI-6	-	67	7
15	(erfindungsgemäß)	"	VI-6	0,31 g Verbindung I-4	17	2
16	(erfindungsgemäß)	"	VI-6	0,31 g Verbindung I-5	14	2
17	(Vergleich)	"	VI-6	0,31 g Vergl.Verb.VP-1	30	9
18	(Vergleich)	0,35 g	VI-23	-	75	38
19	(erfindungsgemäß)	"	VI-23	0,31 g Verbindung I-5	18	6
20	(Vergleich)	"	VI-23	0,31 g Vergl.Verb.VP-1	47	20

Das Beispiel zeigt, daß durch die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I die Lichtstabilität der Bildfarbstoffe deutlich verbessert wird. Die als Vergleich eingesetzten Verbindungen VP-1 bis VP-3 gemäß GB-A 2 135 788 bewirken eine deutlich geringere Verbesserung der Lichstabilität.

Beispiel 2

Als Vergleich dient Probe 14 wie unter Beispiel 1 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Proben 21 bis 23 unterscheiden sich von Probe 14 dadurch, daß in der grünempfindlichen Schicht DBP und TKP durch 0,38 g Lichtschutzmittel der Formel I ersetzt wurden. Die Verarbeitung und Prüfung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben (Tabelle 2).

Tabelle 2

Probe	Kuppler	Ölbildner	rel. Empfindlichkeit pupur	Gradation	D_{max}	Bestrahlung 5.10^6 lux.h % Dichteabnahme bei	
						D = 0,5	D = 1,0
14	0,34 g Verb. VI-6	0,34 g DBP + 0,04 TKP	100	2,75	2,61	81	67
21	0,34 g Verb. VI-6	0,38 g Verb. I-4	99	2,72	2,63	21	16
22	0,34 g Verb. VI-6	0,38 g Verb. I-9	101	2,73	2,58	25	21
23	0,34 g Verb. VI-6	0,38 g Verb. I-17	102	2,76	2,62	14	9

Beispiel 2 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Lichtschutzmittel der Formel I als Ölbildner in Kombination mit Pyrazoloazolkupplern eingesetzt werden können. Empfindlichkeit, Gradation und Maxlmaldichte sind vergleichbar mit DBP/TKP, die Lichtstabilität ist deutlich erhöht.

Beispiel 3

In diesem Beispiel werden die Vorteile der erfindungsgemäßen Maßnahmen in einem Farbumkehrfilm gezeigt.

Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien für die Umkehrverarbeitung wurden hergetellt, indem auf einen mit einer Haftschicht versehenen Schichtträger aus Cellulosetriacetat nacheinander die im folgenden aufgeführten Schichten aufgetragen werden.

Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m^2.

Probe 24 (Vergleich)

Schicht 1 (Antihaloschicht)
schwarzes kolloidales Silbersol mit

0,25 g Ag
1,60 g Gelatine
0,24 g UV-Absorber UV-2

Schicht 2 (Zwischenschicht)
0,64 g Gelatine

Schicht 3 (1. rotsensibilisierte Schicht)
rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion
(25 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,25 µm)

aus 0,60 g $AgNO_3$, mit
0,59 g Gelatine
0,24 g Cyankuppler C-25
0,12 g TKP

Schicht 4 (2. rotsensibilisierte Schicht)
rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion
(3,0 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,43 µm)

aus 0,95 g $AgNO_3$, mit
1,96 g Gelatine
0,95 g Cyankuppler C-25
0,48 g TKP

Schicht 5 (Zwischenschicht)

1,78 g Gelatine
0,24 g Verbindung A
0,12 g TKP

Schicht 6 (1. grünsensibilisierte Schicht)
Mischung 3:1 aus einer Silberbromidiodidemulsion
(1,0 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0.26 um)
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
0,22 g Magentakuppler VI-7
0,10 g TKP

Schicht 7 (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
1,00 g Magentakuppler VI-7
0,45 g TKP

Schicht 8 (Zwischenschicht)

0,55 g Gelatine
0,10 g Verbindung A

Schicht 9 (Gelbfilterschicht)
gelbes kolloidales Silbersol mit

0 11 g Ag,
0,45 g Gelatine

Schicht 10 (Zwischenschicht)
0,71 g Gelatine

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
0,24 g Gelbkuppler Y-19
0,12 g TKP

Schicht 12 (2. blauempfindliche Schicht)
blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (3,0 mol-% Iodid;
mittlerer Korndurchmesser 0,66 µm)

aus 0,66 g $AgNO_3$, mit
2,04 g Gelatine
0,83 g Gelbkuppler Y-19
0,41 g TKP

Schicht 13 (Zwischenschicht)

0,76 g Gelatine
0,54 g Verbindung A
0,50 g UV-Absorber UV-1
0,02 g TKP

Schicht 14 (Schutzschicht)
Mikrat-Silberbromidiodidemulsion
(4,0 mol-% Iodid;
mittlerer Korndurchmesser 0,15 µm)

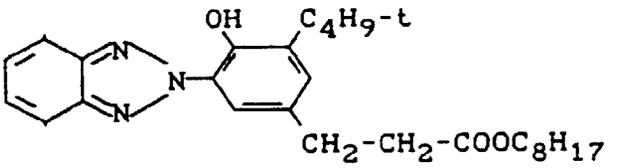
aus 0,20 g $AgNO_3$ mit
0,57 g Gelatine

Schicht 15 Härtungsschicht

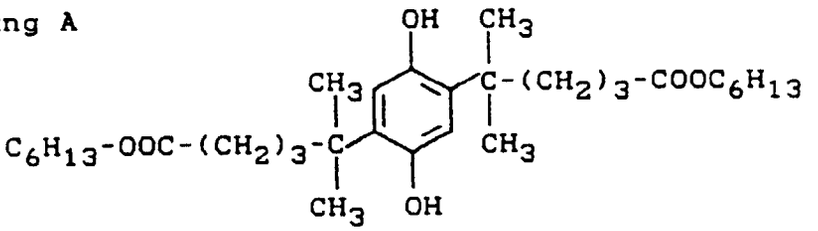
0,25 g Gelatine
0,87 g Härtungsmittel Carbamoylpyridiniumsalz CAS Reg.No. 65411-60-1

In Beispiel 3 werden außer den bereits erwähnten Verbindungen folgende Verbindungen verwendet:

UV-2



Verbindung A



Proben 25 bis 30

Die erfindungsgemäßen Proben 25 und 26 wurden in der gleichen Weise hergestellt wie die Probe 24 mit dem Unterschied, daß der Ölbildner TKP in den Schichten 6 und 7 durch die Verbindungen I-14 und I-17 ersetzt wurde. In der Probe 27 wurde der Kuppler VI-7 durch den Kuppler VI-14 ersetzt, als Ölbildner diente TKP (Vergleich).

Die erfindungsgemäßen Proben 28 bis 30 unterschieden sich von der Probe 27 dadurch, daß TKP in den Schichten 6 und 7 durch die Verbindungen I-4, I-14 und I-17 ersetzt wurde.

Die auf diese Weise hergestellten Proben wurden hinter einem Stufenkeil belichtet und einer Colorumkehrentwicklung unterzogen, wie beschrieben in "Manual for PROCESSING Kodak Ektrachrome Film using Process E7", Eastman Kodak Company, 1977 (vergl. Kodak Publikation Nr. Z-119).

Die Prüfung hinsichtlich Lichtstabilität erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch wurde mit $7{,}5 \cdot 10^6$ lux.h belichtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

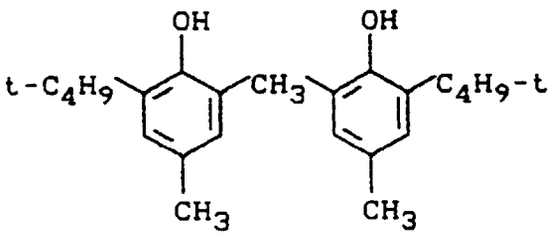
Probe	Kuppler	Ölbildner	rel. Empfindlichkeit pupur	Gradation	D_{max}	% Dichteabnahme bei	
						D = 1,0	D = 2,0
24	1,22 g Verb. VI-7	0,55 TKP	100	1,73	3,14	43	25
25	1,22 g Verb. VI-7	0,55 g Verb. I-14	102	1,71	3,08	13	11
26	1,22 g Verb. VI-7	0,55 g Verb. I-17	99	1,73	3,12	11	9
27	1,22 g Verb. VI-14	0,55 g TKP	101	1,78	3,11	58	29
28	1,22 g Verb. VI-14	0,55 g Verb. I-4	100	1,76	3,12	24	18
29	1,22 g Verb. VI-14	0,55 g Verb. I-14	102	1,77	3,08	19	20
30	1,22 g Verb. VI-14	0,55 g Verb. I-17	103	1,79	3,13	15	11

Das Beispiel zeigt, daß durch die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln I die Lichtstabilität der Bildfarbstoffe bei Farbumkehrfilmen deutlich gesteigert werden konnte. Empfindlichkeit, Gradation und Maximaldichte wurden nicht negativ beeinflußt.

Beispiel 4

Ein für einen Schnellverarbeitungsprozeß geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterialc wurde hergestellt wie in Beispiel 1, Probe 1, mit dem Unterschied, daß in Schicht 4 anstelle des Magentakupplers VI-1 der Magentakuppler VI-6 in einer Menge von 0,41 g und anstelle des Ölbildnergemisches ausschließlich 0,38 g TKP verwendet wurden (Probe 31).

Die Probe 32-52 wurde in der gleichen Weise hergestellt wie Probe 31 mit dem Unterschied, daß der Schicht 4 zusätzlich die in Tabelle 1 angegebenen Lichtschutzmittel VP-1, VP-3, VP-4 bzw. erfindungsgemäße Lichtschutzmittel zugesetzt wurden.



VP-4

Verarbeitung, Bestrahlung und Auswertung der Proben erfolgte wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß mit 10.10^6 luxh bestrahlt wurde. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4

Probe	Lichtschutzmittel 1	Menge	Lichtschutzmittel 2	Menge	Bestrahlung $10 \cdot 10^6$ luxh % Dichteabnahme bei D = 1,0	D = 2,0
31 (V)	-	-	-	-	82	36
32 (V)	VP-1	0,40 g	-	-	44	27
33 (E)	I-4	0,40 g	-	-	44	25
34 (E)	I-5	0,40 g	-	-	40	22
35 (E)	I-26	0,40 g	-	-	41	23
36 (V)	VP-1	0,20 g	VP-4	0,20 g	52	34
37 (V)	VP-1	0,20 g	II-3	0,20 g	45	26
38 (E)	I-4	0,20 g	VP-3	0,20 g	48	29
39 (E)	I-5	0,20 g	II-3	0,20 g	24	13
40 (E)	I-5	0,20 g	III-4	0,20 g	23	13
41 (E)	I-5	0,20 g	IV-3	0,20 g	28	15
42 (E)	I-5	0,20 g	V-5	0,20 g	26	14
43 (E)	I-26	0,20 g	II-7	0,20 g	26	13
44 (E)	I-26	0,20 g	III-1	0,20 g	25	14
45 (E)	I-26	0,20 g	IV-5	0,20 g	27	15
46 (E)	I-26	0,20 g	V-3	0,20 g	30	16
47 (E)	I-4	0,15 g	III-8	0,25 g	28	15
48 (E)	I-7	0,25 g	IV-2	0,15 g	29	15
49 (E)	I-8	0,10 g	V-7	0,20 g	26	13
50 (E)	I-12	0,10 g	III-7	0,20 g	24	12
51 (E)	I-23	0,20 g	IV-7	0,20 g	32	18
52 (E)	I-27	0,25 g	V-1	0,15 g	25	14

V = Vergleich E = erfindungsgemäß

Beispiel 4 zeigt, daß durch Anwendung von Lichtschutzmitteln der Formel I die Lichtstabilität verbessert werden

kann (Proben 33, 34, 35, 38) und daß die durch Verbindungen der Formel I erreichte Lichtstabilität weiter verbessert werden kann, wenn die Verbindungen der Formel I in Kombination mit Verbindungen der Formeln II, III, IV und V verwendet werden (Proben 39-52).

Beispiel 5

Als Vergleich dient die Probe 31 aus Beispiel 4.

Proben 53-59

Die Proben 53-59 werden mit gleicher Weise hergestellt wie die Probe 31 aus Beispiel 4 mit dem Unterschied, daß der Ölbildner in der Schicht 4 durch erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I ersetzt wird und weitere Verbindungen einer der Formeln II, III, IV und V bzw. die Vergleichsverbindung VP-3 zugesetzt werden.

Die Verarbeitung und Prüfung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Zusätzlich wurde bei den verarbeiteten Proben vor der Bestrahlung die Empfindlichkeit, Gradation und Maximaldichte bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

Probe	Ölbildner	Lichtschutzmittel	Menge	rel. Empfindlichkeit purpur	Gradation purpur	D_{max} purpur	% Bestrahlung $10 \cdot 10^6$ luxh Dichteabnahme bei D = 0,5	D = 1,5
31	TKP	-	-	100	2,75	2,61	89	63
53 (E)	I-5	-	-	99	2,72	2,62	57	38
54 (E)	I-5	VP-3	0,30 g	98	2,70	2,58	45	30
55 (E)	I-5	II-5	0,30 g	100	2,76	2,61	26	18
56 (E)	I-5	III-7	0,30 g	102	2,80	2,65	24	18
57 (E)	I-9	IV-6	0,30 g	101	2,75	2,64	27	20
58 (E)	I-17	III-4	0,30 g	100	2,74	2,62	28	19
59 (E)	I-21	V-5	0,30 g	101	2,77	2,63	30	20

Der Beispiel 5 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Lichtschutzmittel der Formel I zusätzlich die Funktion eines Ölbildners übernehmen können, ohne daß nachteilige Effekte auf die Empfindlichkeit, Gradation und Maximaldichte zu beobachten sind. Die Lichtstabilität wird durch die erfindungsgemäße Kombination mit Verbindungen der Formel II, III, IV oder V nochmals deutlich erhöht. Bei Vergleichsverbindung VP-3 ist hier deutlich weniger wirksam.

Beispiel 6

Probe 60

Ein Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier wurde mit folgenden Schichten versehen. Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m^2.

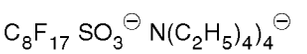
Schicht 1: Eine Substratschicht aus 200 mg Gelatine mit KNO_3- und Chromalaunzusatz.

Schicht 2: Eine Haftschicht aus 320 mg Gelatine.

Schicht 3: Eine grünempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (20 mol-% Chlorid) aus

530 mg $AgNO_3$ mit 750 mg Gelatine,
0,57 g Magentakuppler VI-1, emulgiert mit
0,51 g TKP

Schicht 4: Eine Schutzschicht aus 1 g Gelatine und 16 mg eines Netzmittels der Formel



(NM-1)

Auf diese Schicht trägt man eine Härtungsschicht auf, die als Härtungsmittel 120 mg Carbamoylpyridiniumsalz CAS Reg. No. 65411-60-1 enthält.

Proben 61-72

Proben 61-72 wurden in der gleichen Weise hergestellt wie Probe 60 mit dem Unterschied, daß der Schicht 3 die in der Tabelle 6 angegebenen Lichtschutzmittel zugefügt wurden. Bei den Proben 65-72 wurde außerdem der Magentakuppler VI-1 durch die in Tabelle 6 angegebenen (VI-5, VI-23) ersetzt.

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

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

Zusammensetzung der Bäder	
Entwickler	
Benzylalkohol	13 ml
Hydroxylammoniumsulfat	3 g
Natriumsulfit	2 g
4-Amino-N-ethyl-N(β-methan-sulfonamidoethyl)-m-toloidin-sesquisulfat (Monohydrat)	4,5 g
Kaliumcarbonat	36 g
Kaliumbromid	1,4 g

(fortgesetzt)

Zusammensetzung der Bäder		
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
	MMH_4Br	100 g
	mit Essigsäure auf pH 6,0 einstellen, Auffüllen mit Wasser auf 1 1	
Fixierbad	Ammoniumthiosulfat	100 g
	Na-sulfit, sicc.	10 g
	Na-disulfit	3 g
	mit Wasser auffüllen auf 1 Liter.	

Außerdem wurden die Proben dem Licht einer für Tageslicht normierten Xenonlampe ausgesetzt und mit 7,2 x 10^6 lx.h belichtet; danach wurde die prozentuale Dichteabnahme gemessen (Tabelle 6).

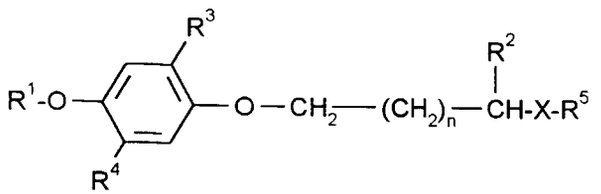
Tabelle 6

Probe	Kuppler	Menge	Lichschutz-mittel 1	Menge	Lichtschutz-mittel 2	Menge	% Dichteabnahme bei D = 1,0	D = 1,5
60 (V)	VI-1	0,51 g	-	-	-	-	79	54
61 (V)	"	"	VP-1	0,5 g	-	-	40	30
62 (E)	"	"	I-5	0,5 g	-	-	38	29
63 (E)	"	"	"	0,25 g	III-8	0,25 g	25	18
64 (E)	"	"	"	"	III-3	"	26	20
65 (V)	VI-5	0,55 g	-	-	-	-	68	47
66 (E)	"	"	I-22	0,28 g	VP-4	0,28 g	42	31
67 (E)	"	"	"	0,14 g	III-1	"	22	14
68 (E)	"	"	"	"	IV-5	"	26	16
69 (V)	VI-23	0,45 g	-	-	-	-	73	51
70 (E)	"	"	I-27	0,23 g	VP-3	0,23 g	37	26
71 (E)	"	"	"	"	III-7	"	24	16
72 (E)	"	"	"	"	V-7	"	25	16

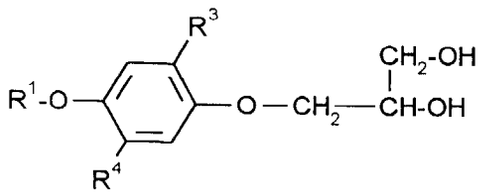
Das Beispiel 6 zeigt die Verbesserung der Lichtstabilität durch Verwendung von Verbindungen der Formel I (Proben 61, 66, 70) und die nochmal gesteigerte Wirksamkeit bei Kombination mit Verbindungen einer der Formeln II, III, IV und V als Lichtschutzmittel. Die als Vergleich eingesetzten Verbindungen VP-1, VP-3 und VP-4 sind deutlich weniger wirksam.

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Cyankuppler zugeordnet ist, mindestens einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Magentakuppler zugeordnet ist, und mindestens einer blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Gelbkuppler zugeordnet ist, das in mindestens einer seiner Schichten eine Hydrochinondietherverbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrochinondietherverbindung eine Verbindung der Formel I mit Ausnahme von Verbindungen der Formel IA ist und daß mindestens einer der vorhandenen Silberhalogenidemulsionsschichten eine Verbindung der Formel I mit Ausnahme von Verbindungen der Formel IA in Kombination mit einem Farbkuppler zugeordnet ist:



(I)



(IA)

worin bedeuten

R^1	Alkyl, Cycloalkyl, Aryl;
R^2	H, Alkyl;
R^3, R^4	H, Alkyl, Cycloalkyl, Halogen, Alkoxy, Aroxy, Acyloxy, Alkylthio, Arylthio, Acyl, Sulfonyl, Sulfamoyl, Acylamino, Sulfonylamino, Nitro;
R^5	H, Acyl, Alkyl,
X	-O- oder -NR^6-;
R^6	H oder Alkyl;
n	0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3.

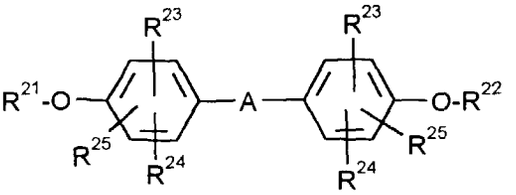
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I mindestens einer der Reste R^3 und R^4 für Tertiäralkyl steht.

3. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I der Rest -X-R^5 für -OH, -O-CH_2-CH_2-OH oder -O-Acyl steht, wobei der Acylrest sich ableitet von einer aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure, einer Carbaminsäure, einem Kohlensäuremonoester oder von phosphoriger Säure.

4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I der Buchstabe n für 0 oder 1 steht.

5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es in Kombination mit einer Hydrochinondietherverbindung der Formel I mindestens eine Verbindung einer der Formeln II, III, IV und V

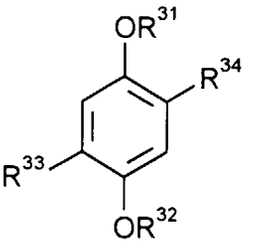
enthält



(II)

worin bedeuten

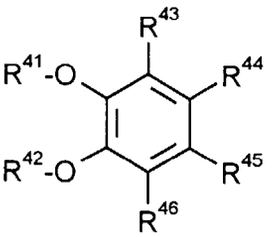
R^{21}, R^{22}	Reste wie R^5;
R^{23}, R^{24}, R^{25}	Reste wie R^3;
A	eine Einfachbindung, $-S(=O)_m-$, Alkylen oder $-NR^{26}-$;
R^{26}	Alkyl oder Acyl;
m	0, 1 oder 2;



(III)

worin bedeuten

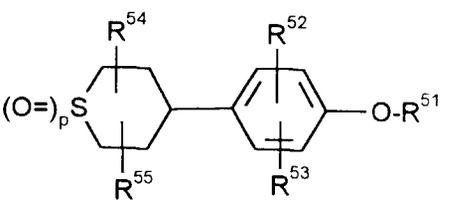
R^{31}, R^{32}	Alkyl, Cycloalkyl;
R^{33}, R^{34}	Reste wie R^3;



(IV)

worin bedeuten

R^{41}, R^{42}	Reste wie R^5;
R^{43}, R^{44}, R^{45}, R^{46}	Reste wie R^3; mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^{44} und R^{45} nicht Alkyl bedeutet;



(V)

worin bedeuten

R^{51}	Alkyl, Cycloalkyl, Aryl;
R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55}	Reste wie R^3;
P	0, 1 oder 2.

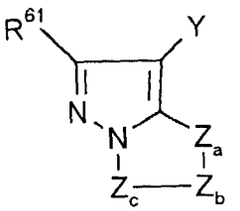
6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel II A für Alkylen und R^{21} und R^{22} für H stehen.

7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel III mindestens einer der Reste R^{33} und R^{34} für Alkyl steht.

8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel IV mindestens einer der Reste R^{43} und R^{46} und/oder mindestens einer der Reste R^{44} und R^{45} für H stehen.

9. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel V R^{54} und R^{55} für H stehen.

10. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der Formel I in Kombination mit einem Magentakuppler der Formel VI zugeordnet ist,

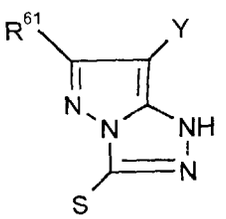


(VI)

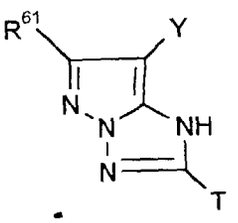
wobei in Formel VI bedeuten:

R^{61}	H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl;
Y	H oder eine durch Kupplung freisetzbare Gruppe;
Z_a,Z_b,Z_c	eine gegebenenfalls substituierte Methingruppe, =N- oder -NH-, wobei entweder die Bindung Z_a - Z_b oder die Bindung Z_b - Z_c eine Doppelbindung und die jeweils andere Bindung eine Einfachbindung ist.

11. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Magentakuppler einer der Formeln VId und VIe entspricht



(VId)



(VIe)

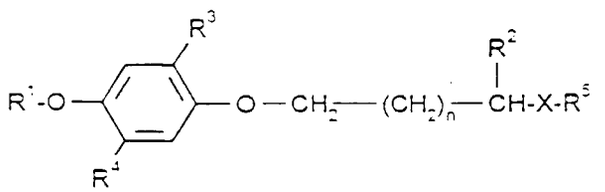
worin R^{61}, für H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl steht, und S und T für Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkoxy, Aroxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl oder Sulfamoyl stehen, wobei mindestens einer der Reste R^{61}, und S (in Formel VId) bzw. mindestens einer der Reste R^{61} und T (in Formel VIe)

einen Sekundäralkyl- oder Tertiäralkylrest bedeutet, und worin Y für Wasserstoff oder einen bei Farbkupplung abspaltbaren Rest steht.

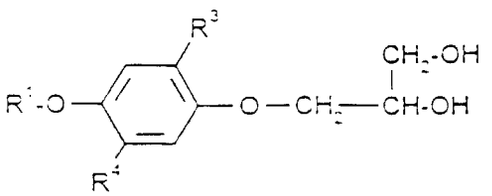
12. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I oder die Kombination aus einer Verbindung der Formel I mit mindestens einer Verbindung einer der Formeln II, III, IV und V in der 0,2 bis 2-fachen Gewichtsmenge, bezogen auf den Magentakuppler der Formel VI, in der grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten ist.

Claims

1. Colour photographic recording material having at least one red-sensitive silver halide emulsion layer, which is associated with a cyan coupler, at least one green-sensitive silver halide emulsion layer, which is associated with a magenta coupler, and at least one blue-sensitive silver halide emulsion layer, which is associated with a yellow coupler, which contains a hydroquinone diether compound in at least one of the layers thereof, characterised in that the hydroquinone diether compound is a compound of the formula I with the exception of compounds of the formula IA and that at least one of the silver halide emulsion layers present is associated with a compound of the formula I with the exception of compounds of the formula IA in combination with a colour coupler:



(I)



(IA)

in which

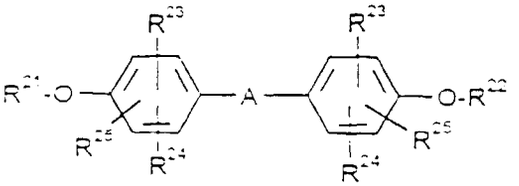
R^1	means alkyl, cycloalkyl, aryl;
R^2	means H, alkyl;
R^3, R^4	mean H, alkyl, cycloalkyl, halogen, alkoxy, aroxy, acyloxy, alkylthio, arylthio, acyl, sulphonyl, sulphamoyl, acylamino, sulphonylamino, nitro;
R^5	means H, acyl, alkyl,
X	means -O- or -NR^6-;
R^6	means H or alkyl;
n	means 0 or an integer from 1 to 3.

2. Recording material according to claim 1, characterised in that at least one of the residues R^3 and R^4 in the formula I demotes tertiary alkyl.

3. Recording material according to one of claims 1 and 2, characterised in that the residue -X-R^5 in the formula I denotes -OH, -O-CH_2-CH_2-OH or -O-acyl, wherein the acyl residue is derived from an aliphatic or aromatic carboxylic acid, a carbamic acid, a carbonic acid monoester or from phosphorous acid.

4. Recording material according to one of claims 1 to 3, characterised in that the index n in the formula I denotes 0 or 1.

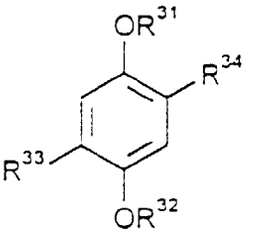
5. Recording materieal according to one of claims 1 to 4, characzerised in that in contains in combination with a hydroquinone diether compound of the formula I at least one compound of one of the formulae II, III, IV and V



(II)

in which

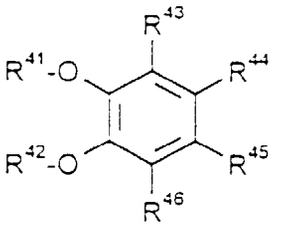
R^{21} , R^{22}	mean residues as R^5;
R^{23}, R^{24} R^{25}	mean residues as R^3;
A	means a single bond, $-S(=O)_m-$, alkylene or $-NR^{26}-$;
R^{26}	means alkyl or acyl;
m	means 0, 1 or 2;



(III)

in which

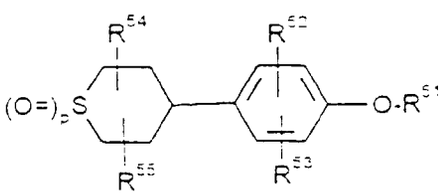
R^{31}, R^{32}	mean alkyl, cycloalkyl;
R^{33}, R^{34}	mean residues as R^3;



(IV)

in which

R^{41}, R^{42}	mean residues as R^5;
R^{43}, R^{44}, R^{45}, R^{46}	mean residues as R^3; providing that at least one of the residues R^{44} and R^{45} does not mean alkyl;



(V)

in which

R^{51}	means alkyl, cycloalkyl, aryl;
R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55}	mean residues as R^3;
p	means 0, 1 or 2.

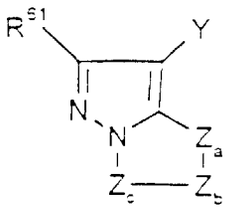
6. Recording material according to claim 5, characterised in that in the formula II A denotes alkylene and R^{21} and R^{22} denote H.

7. Recording material according to claim 5, characterised in that in the formula III at least one of the residues R^{33} and R^{34} denotes alkyl.

8. Recording material according to claim 5, characterised in that in the formula IV at least one of the residues R^{43} and R^{46} and/or at least one of the residues R^{44} and R^{45} denote H.

9. Recording material according to claim 5, characterised in that in the formula V R^{54} and R^{55} denote H.

10. Recording material acccrding to one of claims 1 to 9, characterised in that at least one green-sensitive silver halide emulsion layer is associated with a compound of the formula I in combination with a magenta coupler of the formula VI,

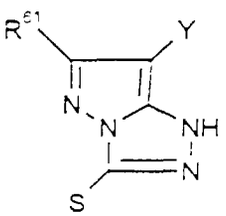


(VI)

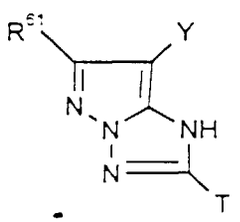
wherein in the formula VI

R^{61}	means H, alkyl, aralkyl or aryl;
Y	means H or a group releasable by coupling;
Z_a, Z_b, Z_c	mean an optionally substituted methine group, =N- or -NH-, wherein either the bond Z_a-Z_b or the bond Z_b-Z_c is a double bond and the other bond is a single bond.

11. Recording material according to claim 10, characterised in that the magenta coupler is of one of the formulae VId and VIe



(VId)



(VIe)

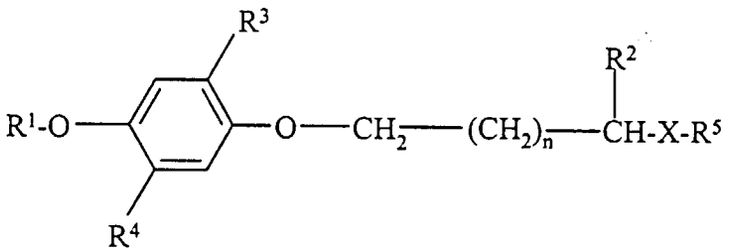
in which R^{61} denotes H, alkyl, aralkyl or aryl, and S and T denote hydrogen, alkyl, aralkyl, aryl, alkoxy, aroxy, alkylthio, arylthio, amino, anilino, acylamino, cyano, alkoxycarbonyl carbamoyl or sulphamoyl,
wherein at least one of the residues R^{61} and S (in the formula VId) or at least one of the residues R^{61} and T (in the formula VIe) means a secondary alkyl or tertiary alkyl residue, and in which Y denotes hydrogen or a residue eliminable on colour coupling.

12. Recording material according to claim 10, characterised in that the compound of the formula I or the combination

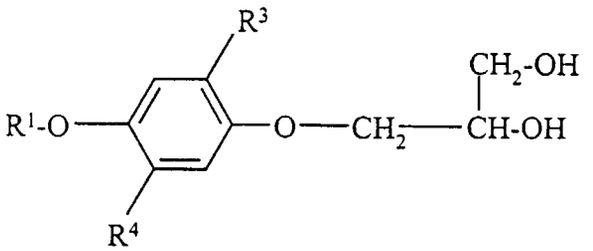
of a compound of the formula I with at least one compound of one of the formulae II, III, IV and V is present in the green-sensitive silver halide emulsion layer in 0.2 to 2 times the quantity by weight, relative to the magenta coupler of the formula VI.

Revendications

1. Matériau d'enregistrement photographique couleur comportant au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au rouge à laquelle est associé un coupleur cyan, au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au vert à laquelle est associé un coupleur magenta et au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au bleu à laquelle est associé un coupleur jaune, qui contient dans au moins l'une de ses couches un composé hydroquinonediéther, caractérisé en ce que le composé hydroquinonediéther est un composé de formule I à l'exception des composés de formule IA et en ce qu'un composé de formule I à l'exception des composés de formule IA est associé en combinaison avec un coupleur à au moins l'une des couches d'émulsion d'halogénure d'argent présentes :



(I)



(IA)

où

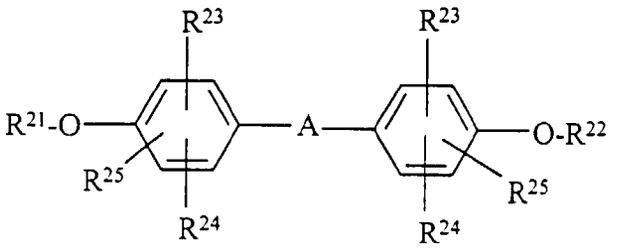
R^1	représente alkyle, cycloalkyle, aryle,
R^2	représente H, alkyle,
R^3, R^4	représentent H, alkyle, cycloalkyle, halogène, alcoxy, aroxy, acyloxy, alkylthio, arylthio, acyle, sulfonyle, sulfamoyle, acylamino, sulfonylamino, nitro,
R^5	représente H, acyle, alkyle,
X	représente -O- ou -NR^6-,
R^6	représente H ou alkyle,
n	représente 0 ou un nombre entier de 1 à 3.

2. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1 caractérisé en ce que, dans la formule I, au moins l'un des restes R^3 et R^4 représente alkyle tertiaire.

3. Matériau d'enregistrement selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que, dans la formule I, le reste -X-R^5 représente -OH, -O-CH_2- CH_2-OH ou -O-acyle, le reste acyle dérivant d'un acide carboxylique aliphatique ou aromatique, d'un acide carbamique, d'un monoester d'acide carbonique ou de l'acide phosphoreux.

4. Matériau d'enregistrement selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que, dans la formule I, la lettre n représente 0 ou 1.

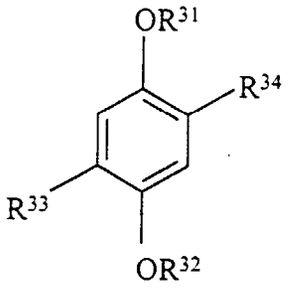
5. Matériau d'enregistrement selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce qu'il contient en combinaison avec un composé hydroquinonediéther de formule I au moins un composé de l'une des formules II, III, IV et V



(II)

où

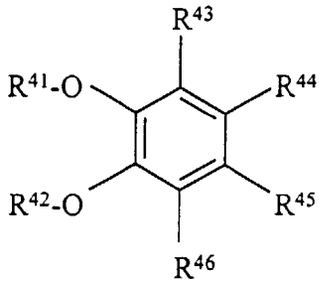
R^{21}, R^{22}	représentent des restes comme R^5,
R^{23}, R^{24}, R^{25}	représentent des restes comme R^3,
A	représente une simple liaison, $-S(=O)_m-$, alkylène ou $-NR^{26}-$,
R^{26}	représente alkyle ou acyle,
m	représente 0, 1 ou 2 ;



(III)

où

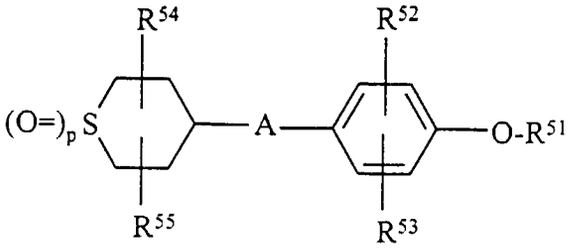
R^{31}, R^{32}	représentent alkyle, cycloalkyle,
R^{33}, R^{34}	représentent des restes comme R^3 ;



(IV)

où

R^{41}, R^{42}	représentent des restes comme R^5,
R^{43}, R^{44} R^{45}, R^{46}	représentent des restes comme R^3, à condition qu'au moins l'un des restes R^{44} et R^{45} ne représente pas alkyle ;



(V)

où

R^{51}	représente alkyle, cycloalkyle, aryle,
R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55}	représentent des restes comme R^3,
p	représente 0, 1 ou 2.

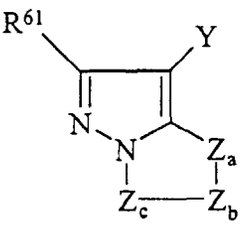
6. Matériau d'enregistrement selon la revendication 5 caractérisé en ce que, dans la formule II, A représente alkylène et R^{21} et R^{22} représentent H.

7. Matériau d'enregistrement selon la revendication 5 caractérisé en ce que, dans la formule III, au moins l'un des restes R^{33} et R^{34} représente alkyle.

8. Matériau d'enregistrement selon la revendication 5 caractérisé en ce que, dans la formule IV, au moins l'un des restes R^{43} et R^{46} et/ou au moins l'un des restes R^{44} et R^{45} représentent H.

9. Matériau d'enregistrement selon la revendication 5 caractérisé en ce que, dans la formule V, R^{54} et R^{55} représentent H.

10. Matériau d'enregistrement selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'à au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au vert est associé un composé de formule I en combinaison avec un coupleur magenta de formule VI

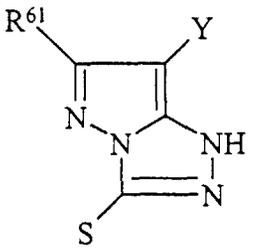


(VI)

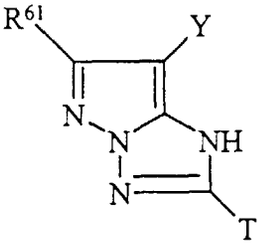
où, dans la formule VI :

R^{61}	représente H, alkyle, aralkyle ou aryle,
Y	représente H ou un groupe libérable par couplage,
Z_a, Z_b, Z_c	représentent un groupe méthine éventuellement substitué, =N- ou -NH-, où la liaison Z_a-Z_b ou la liaison Z_b-Z_c représente une double liaison et l'autre liaison représente une simple liaison.

11. Matériau d'enregistrement selon la revendication 10 caractérisé en ce que le coupleur magenta correspond à l'une des formules VId et VIe



(VId)



(VIe)

où R^{61} représente H, alkyle, aralkyle ou aryle, et S et T représentent l'hydrogène, alkyle, aralkyle, aryle, alcoxy, aroxy, alkylthio, arylthio, amino, anilino, acylamino, cyano, alcoxycarbonyle, carbamoyle ou sulfamoyle, où au moins l'un des restes R^{61} et S (dans la formule VId) ou au moins l'un des restes R^{61} et T (dans la formule VIe) représente un reste alkyle secondaire ou alkyle tertiaire, et où Y représente l'hydrogène ou un reste clivable lors du couplage couleur.

12. Matériau d'enregistrement selon la revendication 10 caractérisé en ce que le composé de formule I ou la combinaison d'un composé de formule I avec au moins un composé de l'une des formules II, III, IV et V est contenu en la quantité massique de 0,2 à 2 fois par rapport au coupleur magenta de formule VI, dans la couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au vert.