

PATENTSCHRIFT 142764

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

		Int. Cl. ³	
(11)	142 764	(44)	09.07.80 3(51) G 03 C 7/32
(21)	WP G 03 C / 211 988	(22)	04.04.79

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, DD

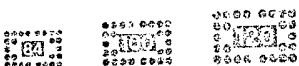
(72) Engelmann, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Redmann, Rainer, Dipl.-Chem.;
Bethke, Monika, Dipl.-Chem.; Melz, Christa; West,
Gerd, Dr. Dipl.-Chem.; Mistol, Jürgen, Dipl.-Phys.; Sydow,
Udo, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Dipl.-Chem. Viktoria Prell, Fotochemisches Kombinat, VEB Film-
fabrik Wolfen, 4440 Wolfen 1

(54) Lichtempfindliches, farbfotografisches
Silberhalogenidmaterial mit DIR-Kupplern

(57) Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches, farbfotografisches Silberhalogenidmehrschichtenmaterial, das zur Verbesserung der Schärfe, Farbkörnigkeit und Farbwiedergabe DIR-Kuppler enthält, die in kuppelnder Position durch Mercaptoazol-, Mercaptobenzazol- oder Mercaptoazinreste substituiert sind, die ihrerseits hydrophile Substituenten tragen. Die erfindungsgemäßen DIR-Kuppler ermöglichen den Einsatz im Gemisch mit anderen Kupplern und Zusätzen oder als alleiniges farbbildendes Element, zeichnen sich durch hohe Farbausbeuten, Intra- und Interbildeffekte aus. Sie lassen sich sowohl hydrophob (als Dispergate) als auch hydrophil (in Form alkalischer Lösungen) einbringen, und ihr Einsatz ist in Einzelschichten oder Schichtverbänden mit max. 3 Schichten einer farbbildenden Einheit, aber in beliebiger Anordnung der Schichten im Gesamtschichtverband möglich.



-1- 211 988

Lichtempfindliches, farbfotografisches Silberhalogenid-
material mit DIR-Kupplern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches, farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, das zur Verbesserung der Detail- und Farbwiedergabe neue DIR-Kuppler enthält.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, in lichtempfindlichen Silberhalogenid-Color-Materialien zur Verbesserung der Bildqualität Farbkuppler einzusetzen, die proportional zur erfolgten Belichtung während der chromogenen Entwicklung Entwicklungsinhibitoren freisetzen. Sie werden allgemein als DIR-Kuppler (DIR-development inhibitor releasing) bezeichnet und wurden bezüglich ihrer Struktur, der Kupplungsmechanismen und fotografischen Wirkung z.B. von C.R. Barr, I.K. Thirtle und P.W. Vittum in Phot. Sci. Engn. 13, 274-79 (1969) bzw. in der US-PS 3 148 062 eingehend beschrieben.

Die fotografischen Eigenschaften, die mit DIR-Kupplern verbessert werden können, sind die Kantenschärfe, Farbkörnigkeit und Farbwiedergabe.

Diese erzielbaren Effekte beruhen auf der Diffusion des freigesetzten Inhibitors innerhalb derjenigen Schicht, die den DIR-Kuppler enthält (Intrabildeffekt) und auf der Diffusion in die Nachbarschicht (Interbildeffekt). Der Intrabildeffekt verbessert die Detailwiedergabe, während der Interbildeffekt zur Farbkorrektur unerwünschter Nebenfarbdichten von Bildfarbstoffen ausgenutzt werden kann. Diese auf Inhibitorwirkung und Diffusion beruhenden Effekte wurden u.a. von W.T. Hanson und C.A. Horton in J. Optical Soc. America 42, 633 - 669 (1952), A. Thiels in Z. wiss. Photogr., Photophys., Photochem. 47, 106 - 118 sowie 246 - 255 (1952) und in DE-OS 2 509 722 beschrieben. Darüber hinaus können DIR-Kuppler gemäß US-PS 3 620 747 zur Regelung der Gradation und damit verbunden zur Erhöhung der Leuchtkraft der Bildfarben, aber auch gemäß DE-OS 2 533 176 zur Reduzierung des Entwicklungsschleiers speziell bei der Hochtemperaturverarbeitung eingesetzt werden. Die chemische Struktur der bekannten DIR-Kuppler umfaßt insbesondere Acylacetanilid-, Pyrazolon-(5)-, Phenol- oder 1-Naphtholgrundstrukturen, die mit einer üblichen diffusionsverhindernden Ballastgruppe und in kuppelnder Position mit einer Inhibitorabgangsgruppe verbunden sind. Besonders wirksame DIR-Kuppler tragen heterocyclische Mercaptoazole, -azine, Arylmercaptane oder Mercaptocarbonsäuren als Abgangsgruppen. Dabei sind 2-Nitro- oder 2-Aminophenylthio-, Benzthiazol-2-ylthio-, 1-Phenyl-tetrazol-5-ylthio, 5-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-ylthio- oder Benzoxazol-2-ylthioester die typischsten zweiäquivalenten Substituenten in kuppelnder Position. Die Synthesen zahlreicher DIR-Kuppler, welche vor allem die typischen Inhibitorgruppen tragen, sind u.a. in den US-PS 3 148 062, 3 227 551, 3 227 554 und in der DE-OS 2 247 496 beschrieben worden.

Der Einsatz der bisher bekannten DIR-Kuppler ist allerdings mit einer Reihe von Nachteilen verbunden. So ist in der Regel die Anwendung als alleiniges farbbildendes Element nicht möglich, da die starke Inhibitorwirkung der Abgangsgruppe die chromogene Entwicklung so stark verzögert, daß auch bei Hochtemperaturentwicklung nur eine geringe Farbausbeute erzielt werden kann. Das zwingt zur Abmischung mit Farbkupplern, die Bildfarbstoffe des gleichen Absorptionsbereiches mit höherer Farbausbeute bilden. Beispiele für die Abmischungen mit zwei bis sieben verschiedenen Farbkupplern und DIR-Verbindungen werden in US-PS 3 703 375 bzw. DE-OS 2 530 645 zur Verbesserung der Schärfe, Körnigkeit und Farbwiedergabe beschrieben. In Abmischungen sind meist weniger als 10 % der eingangs beschriebenen bekannten DIR-Kuppler enthalten. Infolge dieser geringen DIR-Kupplerkonzentration und der außerdem in den meisten Fällen höheren Kupplungsgeschwindigkeit des zugemischten Farbkupplers kann häufig nur eine unvollständige Umkupplung des DIR-Kupplers erfolgen. Daraus resultieren zu kleine Konzentrationen an freigesetztem Entwicklungsinhibitor, um insbesondere wirksame Interbildeffekte durch Diffusion in die Nachbarschichten zu ermöglichen. Deshalb gibt es spezielle Anwendungen der bekannten DIR-Kuppler, beispielsweise in Hilfs- und Zwischenschichten, die allein zur Farbkorrektur über den Interbildeffekt dienen. Sie sind z.B. in der US-Anm. 454 525, der US-PS 3 006 759 und in den DE-OS 2 421 544 und DE-OS 2 429 250 beschrieben worden und werden auch als IIC-, ILC- oder IIE-Kuppler bezeichnet. Der Einsatz höherer Konzentrationen der bekannten DIR-Kuppler wird weiterhin dadurch begrenzt, daß die sogenannte Klarhalterwirkung auch die Empfindlichkeit und Gradation vermindert. Sie tritt immer dann in Erscheinung, wenn durch zu geringe Hydrolysestabilität oder andere Einflüsse eine nicht der Belichtung proportionale Freisetzung des Inhibitors vor

oder während der chromogenen Entwicklung erfolgt, oder wenn es nicht durch geeignete Reinigungsmaßnahmen gelingt, den synthesebedingten Restinhibitorgehalt der DIR-Kuppler auf Werte unterhalb von 0,5 % zu drücken. Letzteres erfordert einen hohen technischen und ökonomischen Aufwand beim Herstellungsprozeß dieser bekannten Bauelemente und ist oft nur schwer oder nicht zu realisieren. Als Ausweg dienen kompliziertere Systeme des Schichtaufbaues fotografischer Mehrschichtenmaterialien, wie sie z.B. in den US-PS 3 620 745, 3 620 747, den DE-OS 2 322 165, 2 421 544, 2 429 250 und 2 530 645 beansprucht werden. Dabei werden die bekannten DIR-Kuppler in die unempfindlichen Silberhalogenidschichten verschiedenartig aufgebauter Schichteinheiten eines farbbildenden Elementes zur Verbesserung der Detail- und Farbwiedergabe eingeführt. Neben den bisher vorgestellten DIR-Kupplern mit Thioätherabgangsgruppen hoher Inhibitorwirkung werden u.a. in der US-PS 3 617 291 DIR-Kuppler genannt, die heterocyclische Iminoverbindungen oder deren Vorläufer als Abgangsgruppen aufweisen. Typische Kuppler enthalten Benzotriazolyl- oder Nitrobenzimidazolylreste oder Derivate derselben. Im Vergleich zu den erstgenannten DIR-Kupplern mit Thioätherstruktur entfalten diese Verbindungen zu geringe DIR-Wirkungen und sind für Farbkorrekturereffekte weniger geeignet. Nachteilig kann es sich auch auswirken, daß die bekannten DIR-Kuppler größtenteils hydrophobe Verbindungen sind und nur selten die üblichen Inhibitorreste als Abgangsgruppen hydrophiler Farbkuppler gebunden sind. Ihr Einsatz im fotografischen Material ist nur über die Dispergiertechnik möglich, die eine zusätzliche Verwendung von hoch- und gegebenenfalls niedrigrisiedenden Lösungsmitteln und von Netzmitteln einschließt und ökonomisch aufwendiger ist als die Einbringung in Form einer Lösung.

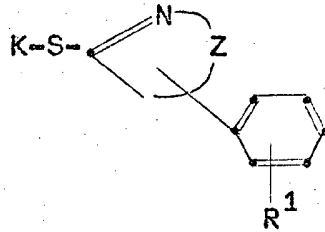
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, durch den Einsatz neuer DIR-Kuppler die Herstellung farbfotografischer Silberhalogenidmehrschichtenmaterialien mit sehr guter Schärfe, Farbkörnigkeit und Farbwiedergabe zu ermöglichen, wobei die Nachteile bisher bekannter technischer Lösungen wie z.B. zu geringe Intra- und Interbildefeffekte infolge eines sehr geringen DIR-Kuppleranteils in Abmischungen mit anderen Kupplern bzw. die Verwendung eines komplizierten Schichtaufbaus farbfotografischer Mehrschichtenmaterialien sowie ein hoher Herstellungsaufwand der durch komplizierte Reinigungsverfahren für die verwendeten DIR-Kuppler bedingt ist, vermieden werden können. Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, den Herstellungsaufwand der oben genannten Silberhalogenidmaterialien durch den Einsatz solcher neuen DIR-Kuppler zu senken, die auch in wäßrig alkalischer Lösung in die farbfotografischen Silberhalogenidschichten eingebracht werden können.

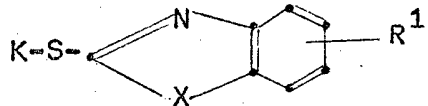
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue DIR-Kuppler zu finden, die zur Erzielung wirksamer Intra- und Interbildefeffekte in hoher Konzentration eingesetzt werden können, einen geringen Reinigungsaufwand bei der Herstellung erfordern, eine hohe Stabilität in der fotografischen Schicht und nur geringe bzw. keine Desensibilisierungseffekte zeigen und die sowohl durch Dispergierung als auch in wäßrig alkalischer Lösung eingebracht werden können. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als DIR-Kuppler Verbindungen der allgemeinen Formeln I oder II enthalten sind.

I



II



in denen

K eine farbbildende Gruppe, die einen diffusionsverhindernden Rest enthält und eine gegebenenfalls substituierte Acylacetanilid-, 1-Arylpyrazolon-(5)-, 1-Naphthol- oder Phenolstruktur aufweist und wobei die hydrophil substituierte Inhibitorabgangsgruppe in kuppelnder Stelle gebunden ist.

Z Atome oder Atomgruppen zur Vervollständigung eines heterocyclischen 5- oder 6-Ringes

X O, S, NR²

R¹ -OR³, -COOR³, SO₂NHR³, SO₃R³

R² H-Atom oder ein Alkylrest mit maximal 5 C-Atomen und

R³ H-Atom oder ein Ammonium- oder Metallion

bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Gelb-, Purpur- und Blaugrün-DIR-Kuppler bestehen aus einem Kupplerteil und einer Thioäther- oder tautomeren Thioimidoabgangsgruppe. Von entscheidender Bedeutung für die erfindungsgemäße fotoche-

mische Wirkung ist die Tatsache, daß die Abgangsgruppe ein Mercaptoazol oder -azin oder ein benzcondensiertes Derivat darstellt, daß eine hydrophile Gruppe R^1 trägt. Die erfindungsgemäßen DIR-Kuppler sind sehr gut zur Verbesserung der Schärfe, Farbkörnigkeit und Farbwiedergabe lichtempfindlicher, farbfotografischer Mehrschichtenmaterialien geeignet. Sie zeichnen sich vor allem durch eine hohe Dosierungsbreite aus. Sie können in relativ hohen Konzentrationen in den jeweiligen Silberhalogenidschichten mit einem Anteil bis zu 50 % relativ zu einem Farbkuppler für den gleichen Spektralbereich der entstehenden Bildfarbstoffe bzw. in einigen Fällen auch als alleiniges farbbildendes Element eingesetzt werden. Zur Silberhalogeniddispersion kann der erfindungsgemäße DIR-Kuppler in Mengen zwischen 1 und 100 g pro Mol Silberhalogenid eingebracht werden. Beim Einsatz in hoher Konzentration bis zur Verwendung als alleiniges farbbildendes Element beträgt die eingebrachte Menge 30 bis 100 g pro Mol Silberhalogenid.

Der Einsatz kann neben beliebigen, weiteren kuppelnden Verbindungen wie beispielsweise Farbkupplern, Maskenkupplern und Farbloskupplern in Mengen von 1 bis 30 g pro Mol Silberhalogenid erfolgen. Die Anwendung in hohen Konzentrationen garantiert eine sehr gute Umkupplung, wobei hohe Farbausbeuten von mehr als 50 % erzielt werden, und gleichzeitig wird viel Entwicklungsinhibitor freigesetzt, der wirksame Intra- und Interbildeffekte hervorruft.

Es werden ausgezeichnete Intra- und Interbildeffekte innerhalb der betreffenden Schicht gefunden, die durch Feinkörnigkeit und hohe Bildschärfe erkennbar sind. Infolge der hohen örtlichen Konzentration nach der Umkupplung kann viel Entwicklungsinhibitor in die Nachbarschichten diffundieren. Dadurch ermöglichen die erfindungsgemäßen DIR-

Kuppler z.B. eine wirksame Korrektur der Nebenfarbdichten der Bildfarbstoffe in den Nachbarschichten durch den Interbildefekt bei einem relativ einfachen Schichtaufbau des farbfotografischen Materials. Diese Vorteile der erfindungsgemäßen DIR-Kuppler sind offensichtlich insbesondere dadurch bedingt, daß sie als Thioätherabgangsgruppen Mercaptoazole oder Mercaptoazine bzw. entsprechende benzo-kondensierte Derivate enthalten, die eine hydrophile Gruppe R^1 besitzen.

Kinetische Messungen deuten darauf hin, daß die gute Umkupplung verbunden mit hohen Farbausbeuten, im Vergleich zu bisher bekannten DIR-Kupplern nicht auf eine höhere Geschwindigkeit der Farbkupplung, sondern auf die speziellen günstigen Inhibitoreffekte der in den erfindungsgemäßen DIR-Kupplern enthaltenen hydrophil substituierten Thioätherabgangsgruppen beruhen. Diese Effekte sind weitgehend unabhängig vom Typ des Kupplers K in den allgemeinen Formeln I und II der erfindungsgemäßen DIR-Kuppler. Die Durchführung der kinetischen Untersuchung und die Meßergebnisse werden im Anschluß in Tabelle 1 beschrieben.

Ein weiterer Vorteil des Einsatzes der erfindungsgemäßen DIR-Kuppler ist dadurch bedingt, daß geringe nach der Herstellung der DIR-Kuppler verbliebene Reste der entsprechenden unumgesetzten hydrophil substituierten Mercaptoheterocyclen wesentlich geringere Empfindlichkeitsverluste zeigen als das bei bisher bekannten DIR-Kupplern der Fall ist. Dadurch ist ein geringerer Reinigungsaufwand der erfindungsgemäßen DIR-Kuppler erforderlich. Die erfindungsgemäßen DIR-Kuppler besitzen darüber hinaus eine ausgezeichnete Beständigkeit in der fotografischen Schicht und zeigen keine Verminderungen der Empfindlichkeit durch nicht der Belichtung proportionale Spaltung. Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die neuen Kuppler sowohl nach einem üblichen Dispergiervverfahren beispielsweise gemäß DE-OS 1 261 061 oder als Lö-

sung in die fotografische Emulsion eingebracht werden können. Die Einbringung als Lösung erfolgt im alkalischen Medium in Gegenwart eines dipolaren aprotischen Lösungsmittels, wie z.B. DMF (vgl. Einbringungsbeispiele 1-3). Die Erfindung wird durch die gleichzeitige Verwendung von anderen fotografischen Zusätzen wie Gelatineersatzstoffen, Härtungs- und Netzmitteln, chemischen und spektralen Sensibilisatoren, Stabilisatoren und Klarhaltern, Antioxidationsmitteln, Verbindungen zur pH-Regulierung usw. nicht eingeschränkt. Außerdem haben die Zusammensetzung des Silberhalogenids, dessen Kristallstruktur und -habitus, die verwendete Filmunterlage, die Zusammensetzung des Bindemittels und die Verwendung weiterer Hilfsstoffe, die zur Herstellung fotografischer Silberhalogenidmehrschichtenmaterialien benötigt werden, auf die erfindungsgemäße Anwendung der neuen DIR-Kuppler keinen Einfluß. Der Einsatz der erfindungsgemäßen DIR-Kuppler im fotografischen Material dieser Erfindung kann in Einzelschichten und/oder in Schichtverbänden erfolgen.

Dabei schränkt die Anordnung der Einzelschichten die diese DIR-Kuppler enthalten, und jener Schichten, die diese DIR-Kuppler im Schichtverband enthalten, die Erfindung nicht ein.

Einige Strukturen der neuen Verbindungen veranschaulicht Tabelle 1. Diese angeführten Beispiele von DIR-Kupplern mit hydrophil substituierten Inhibitorabgangsgruppen in kuppelnder Position bekannter Gelb-, Purpur- und Blaugrünfarbkuppler schränken jedoch den Umfang der erfindungsgemäßen DIR-Kuppler nicht ein. Die Herstellung erfolgt nach den Synthesebeispielen 1 - 3 oder auf analogem Wege. Das Syntheseprinzip besteht darin, die Alkalisalze hydrophil substituiertes Mercaptoazole mit den entsprechenden in kuppelnder Position halogensubstituierten Farbkupplern in einem dipolaren aprotischen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 50 °C und 150 °C umzusetzen. Die Synthese der

erforderlichen Mercaptoazole kann z.B. im Falle hydrophil substituierter Mercaptotetrazole nach der DD-PS 80 625 vorgenommen werden. In Tabelle 1 sind neben den Strukturen auch die Schmelzpunkte und Ausbeuten verzeichnet.

Tabelle 1

Nr. der Verbindung
 T_p / °C
 (Ausbeute in %)

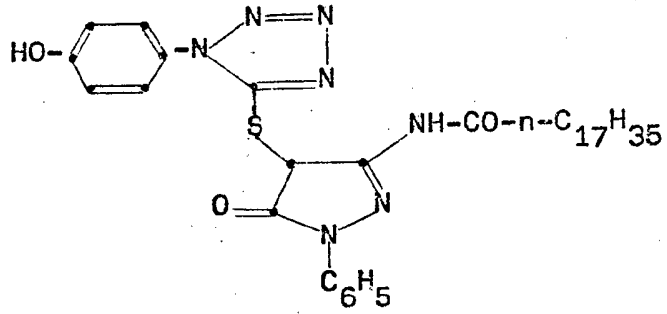
Struktur

1	134 - 135 (32)	
2	121 - 123 (46)	
3	125 - 128 (30)	

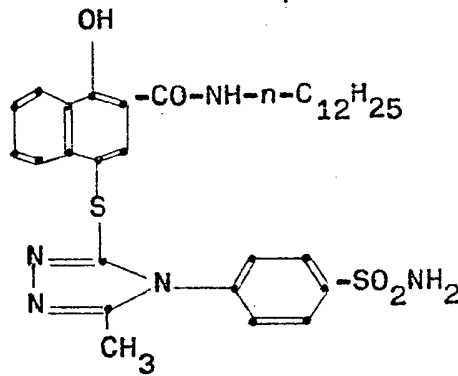
Nr. der Fp[^oC]
Verbin- (Ausbeute
dung in %)

Struktur

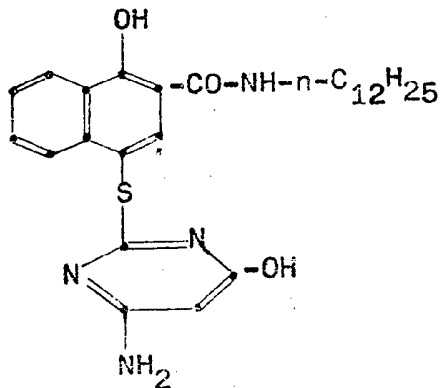
4 164 - 166
(45)



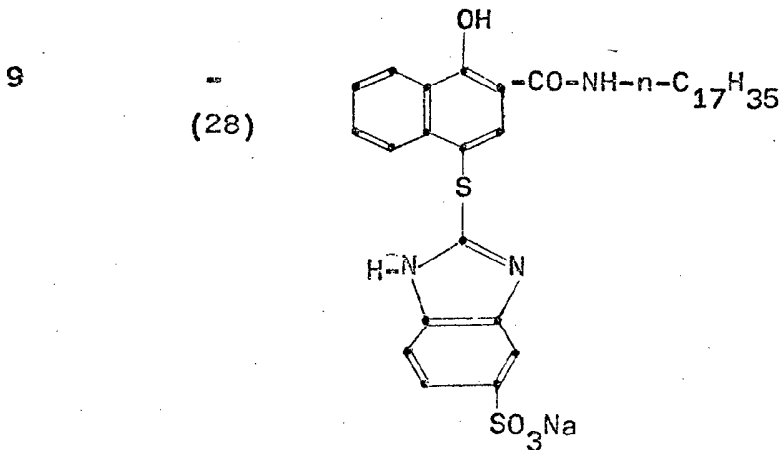
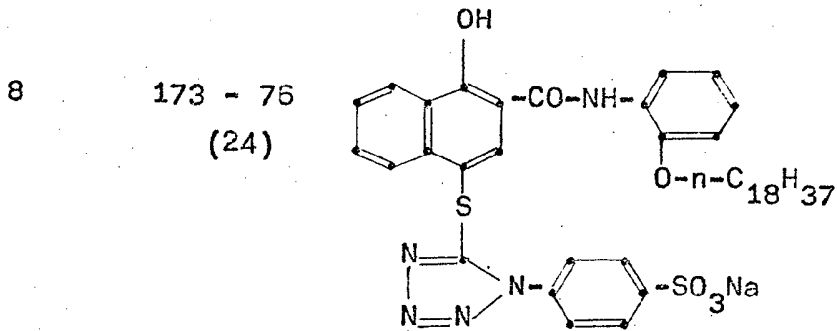
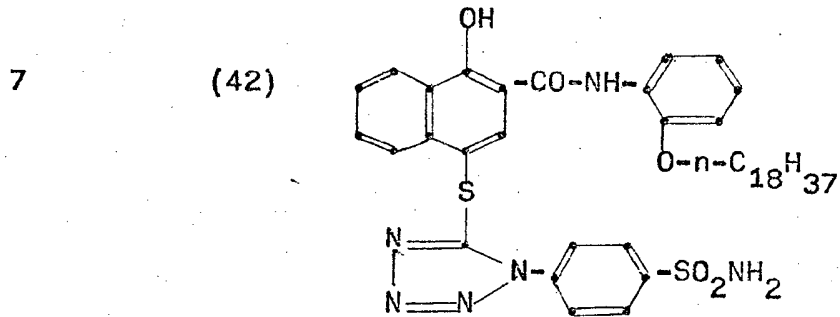
5 96 - 103
(34)



6 -
(18)



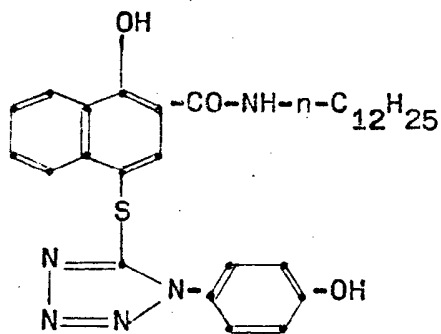
Nr. der Verbindung	Fp [°C] (Ausbeute in %)	Struktur
--------------------	-------------------------	----------



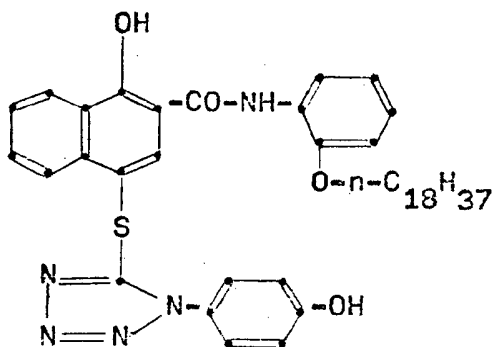
Nr. der Fp/°C
 Verbindung (Ausbeute in %)

Struktur

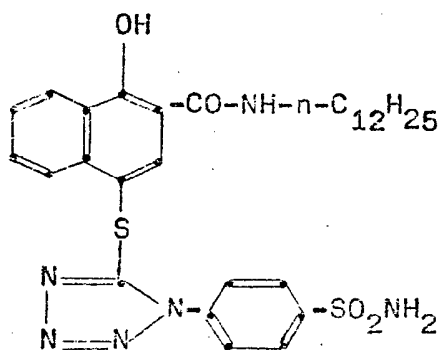
10 184
 (35)



11 130
 (42)

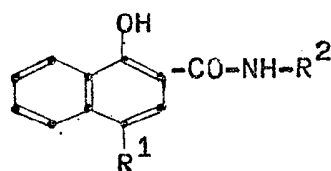


12 191-193
 (21)



Kinetische Untersuchungen wurden mit den bekannten DIR-Kupplern 13 und 14, die auf analogem Wege zu den Synthesebeispielen im USP 3 227 551 synthetisiert wurden und als Abgangsgruppe den bekannten 1-Phenyltetrazol-5-ylthioest tragen, und den erfindungsgemäßen Verbindungen 7 und 10, die sich von den Verbindungen 13 und 14 durch den hydrophilen Substituenten in der Abgangsgruppe unterscheiden, vorgenommen. Die Reaktion zwischen diesen DIR-Kupplern und dem Oxidationsprodukt des N,N-Diäthyl-p-phenylendiamins wurde in 25%igem wäßrigen n-Propanol bei 20 °C durchgeführt. Die Farbstoffbildung gehorcht dem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung und die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Geschwindigkeitskonstante K_2 charakterisiert, deren Zahlenwerte in Tabelle 3 enthalten sind. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Verbindungen 13 und 10 bzw. 14 und 7, die dem gleichen Kupplertyp angehören, unterscheiden sich nur wenig und liegen in der gleichen Größenordnung. Die erfindungsgemäßen DIR-Kuppler haben keine höhere Kupplungsaktivität als die bekannten DIR-Kuppler (vgl. Tab. 2)

Tabelle 2



Nr. der Verbindung	R ¹	R ²	K ₂
13		n-C ₁₂ H ₂₅	1,4 · 10 ⁴

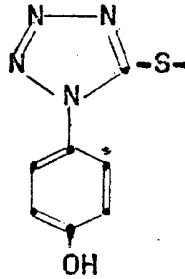
Nr. der
Verbindung

R¹

R²

K₂

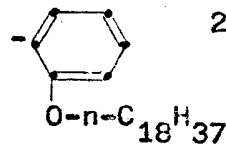
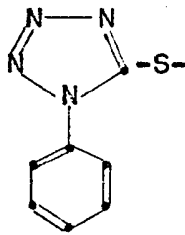
10



n-C₁₂H₂₅

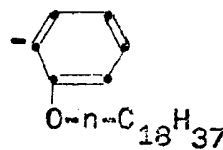
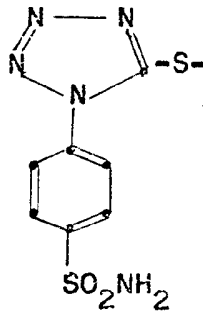
1,1 · 10⁴

14



2,9 · 10⁵

7



1,3 · 10⁵

Ausführungsbeispiele

Synthesebeispiel 1:

4- $\left[\begin{array}{c} \text{1-(3-Carboxyphenyl)-tetrazol-5-yl} \\ \text{7-mercapto-} \\ \text{1-hydroxy-2-naphthoesäure-(2'-octadecyloxy)-anilid} \end{array} \right]$ -
(= Verbindung 1)

4,88 g (0,02 mol) Na-Salz des 1-(3-Carboxyphenyl)-5-mercaptotetrazols und 12,2 g (0,02 mol) 4-Brom-1-hydroxy-2-naphthoesäure-(2'-octadecyloxy)-anilid werden in 200 ml Aceton 8 Std. am Rückfluß gekocht. Man destilliert das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in 500 ml siedendem Äthanol auf und filtriert vom abgeschiedenen Natriumbromid heiß ab. Nach ca. 10stündigem Aufbewahren zwischen 0 und 10 °C kristallisiert Verbindung 1 aus. Das Produkt wird abgesaugt, mit eisgekühltem Äthanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 4,9 g (1x Äthanol) = 32 % d. Th., Fp 134 - 135 °C.

Synthesebeispiel 2:

3-Stearoylamino-4- $\left[\begin{array}{c} \text{1-p-hydroxyphenyl)-tetrazol-5-yl} \\ \text{7-1-phenylpyrazolon-(5)} \end{array} \right]$ -
(= Verbindung 4)

In Analogie zum Synthesebeispiel 1 werden 4,32 g (0,02 mol) Na-Salz des 1-p-Hydroxyphenyl-5-mercaptotetrazols mit 9,52 g (0,02 mol) 5-Chlor-3-heptadecylcarbamoyl-1-phenylpyrazolon-(5) umgesetzt.

Ausbeute: 5,7 g (1x Äthanol) = 45 % d. Th., Fp 164 - 166 °C.

Das erforderliche 5-Chlorpyrazolon erhält man auf folgendem Wege:

44,16 g (0,1 mol) 3-Stearoylamino-1-phenyl-pyrazolon-(5) werden in 500 ml absolutem Methylenchlorid bei 0-10 °C unter Feuchteausschuß und Rühren mit einer Lösung aus 9,5 ml (0,12 mol, $D = 1,667 \text{ g/cm}^3$) Sulfurylchlorid, die mit 25 ml absolutem Methylenchlorid verdünnt wurde, tropfenweise versetzt.

Man rührt eine halbe Stunde nach, erhitzt anschließend noch 4 Stunden am Rückfluß, destilliert dann das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand 1x aus Methanol und 1x aus Aceton um.

Ausbeute: 24,4 g = 51,3 % d. Th., Fp 52 - 55 °C

Synthesebeispiel 3:

2-(p-Lauroylaminobenzoyl-2-(1-p-hydroxy-phenyltetrazol-5-yl)-mercapto-(o-chlor)-acetanilid (= Verbindung 2)

In Analogie zum Synthesebeispiel 1 werden 4,32 g (0,02 mol) Na-Salz des 1-(p-Hydroxyphenyl-5-mercaptotetrazols mit 10,12 g (0,02 mol) 2-Chlor-2-(p-lauroylamino)-benzoyl-(o-chlor)-acetanilid umgesetzt.

Ausbeute: 6,1 g (1x Methanol) = 46 % d. Th., Fp 121 - 132 °C

Als Zwischenprodukt wurde das entsprechende 2-Chlorbenzoyl-acetanilid mit der Methode "Chlorierung mit Sulfurylchlorid in Methylenchlorid" analog zum Synthesebeispiel 2 dargestellt.

Ausbeute: 7,2 g (1x Äthanol) = 76 % d. Th., Fp 142 °C

Die folgenden Einbringungsbeispiele zeigen, daß sich z.B. der erfindungsgemäße DIR-Kuppler 7 sowohl als Lösung im alkalischen Medium als auch als Dispergat in eine Form überführen läßt, die eine einfache Zugabe zur fotografischen Emulsion gestattet.

Einbringungsbeispiel 1:

53 g (0,01 mol) der Verbindung 13 werden in 17,5 ml Äthylacetat und 2,5 ml Dibutylphthalat heiß gelöst. Im Dispergierbecher legt man 53 ml 10%iger wäßriger Gelatinelösung und 10 ml einer 5%igen Dodecylsulfonatlösung bei 40 - 60 °C vor. Die Kupplerlösung gießt man heiß in die vorgelegte Gelatinemischung und dispergiert 3 min. Anschließend wird im Vakuum das Äthylacetat abdestilliert und das Dispergat durch den Zusatz von 4 ml 4%iger wäßriger

Phenollösung stabilisiert. Die fertige Dispersion wird erstarrt, genudelt und bis zum Verbrauch im Kühlschrank aufbewahrt.

Einbringungsbeispiel 2:

7,87 g (0,01 mol) der Verbindung 7 werden in 5 ml Dimethylsulfoxid und 10 ml Methylenchlorid, 5 ml Dibutylphthalat und 10 ml Äthylacetat unter Erwärmen gelöst und in eine Lösung aus 79 ml 10%iger wäßriger Gelatine und 15 ml einer 5%igen wäßrigen Dodecylsulfonatlösung gegeben. Die weitere Verarbeitung erfolgt nach dem Einbringungsbeispiel 1.

Einbringungsbeispiel 3:

7,87 g (0,01 Mol des DIR-Kupplers 7 werden in 6 ml Dimethylformamid bei 50 °C gelöst. Unter Rühren gießt man 11 ml (0,022 mol) 2n NaOH in die Lösung, filtriert, falls Verunreinigungen vorliegen und füllt mit Wasser auf das gewünschte Volumen auf.

In den nachfolgenden Beispielen werden die Vorteile, die bei der Anwendung der erfindungsgemäßen DIR-Kuppler entstehen, demonstriert. Zum Vergleich für den bisherigen Stand der Technik wird die Verbindung 13 verwendet (US-PS 3 227 551).

Beispiel 1:

Eine hochempfindliche, goldgereifte Silberbromidjodidsiedeemulsion mit einem Silbergehalt von 25 g pro kg Emulsion, einem Jodidgehalt von 6 Mol % und einem mittleren Korndurchmesser von 0,6 µm wird durch Zusatz von $7 \cdot 10^4$ Mol 3-Äthyl-3'-sulfoäthyl-5,5'-dimethyl-9-äthyl-benzthiotrimethincyaninbetain pro Mol Silber sensibilisiert und in 4 Teile geteilt.

Teil A enthält 0,15 Mol 1-Hydroxy-naphthoesäure-(2)-
[2-(n-octadecyl-methyl-amino)-5-sulfo]-anilid
pro Mol Silber und wird als Typ bezeichnet.

Teil B enthält 0,15 Mol Verb. 13 pro Mol Silber und ent-
spricht dem Stand der Technik.

Teil C enthält erfindungsgemäß 0,15 Mol Verbindung 12
pro Mol Silber.

Teil D enthält erfindungsgemäß 0,15 Mol Verb. 8 pro
Mol Silber.

Nach Zugabe üblicher Zusätze werden die Emulsionsproben so
auf einen Träger vergossen, daß der Silberauftrag $1\text{g}/\text{m}^2$ be-
trägt.

Anschließend werden die Proben hinter einem Graukeil
(Faktor 2) mit rotem Licht belichtet und nach folgenden
Vorschriften verarbeitet:

V o r s c h r i f t 1

1. Farbentwicklung	7 min	20 °C
2. Wässerung	15 min	12-15 °C
3. Bleichen	5 min	20 °C
4. Wässerung	5 min	12-15 °C
5. Fixieren	5 min	20 °C
6. Wässerung	15 min	12-15 °C

Farbentwickler

Kalkschutzmittel	3 g
Hydroxylaminsulfat	1,2 g
Diäthyl-p-phenylendiaminsulfat	2,75 g
Kaliumcarbonat	75 g
Natriumsulfit	2 g
Kaliumbromid	2 g

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Bleichbad

Kaliumhexacyanoferrat (III) 40 g
Kaliumbromid 15 g
Kaliumdihydrogenphosphat 25 g

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Fixierbad

Natriumthiosulfat-pentahydrat 250 g
Natriumtripolyphosphat 10 g

mit Wasser auf 1 l auffüllen

V o r s c h r i f t 2

- | | | |
|--------------------|---------|-------|
| 1. Farbentwicklung | 5 min | 35 °C |
| 2. Wässerung | 1/2 min | 35 °C |
| 3. Stoppbad | 5 min | 35 °C |
| 4. Wässerung | 5 min | 35 °C |
| 5. Bleichen | 5 min | 35 °C |
| 6. Wässerung | 5 min | 35 °C |
| 7. Fixieren | 5 min | 35 °C |
| 8. Wässerung | 15 min | 35 °C |

Farbentwickler

Natriumhexametaphosphat 3 g
Hydroxylaminsulfat 1,2 g
Diäthyl-p-phenylendiaminsulfat 1,4 g
Kaliumcarbonat 50 g
Natriumsulfit 1 g
Kaliumbromid 2 g

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Stoppbad

Natriumsulfit	7,5 g
Natriumacetat	15 g
Essigsäure konz.	25 g
Kaliumaluminiumsulfat, Dodekahydrat	25 g
Natriumthiosulfat	200 g

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Bleich- und Fixierbad siehe Vorschrift 1

Die fotografischen Ergebnisse der Filmstreifen A bis D sind in Tabelle 3 dargestellt. Aus den Daten erkennt man, daß bei Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung 8 und 12 wesentlich höhere Ausbeuten an Bildfarbstoff erreicht werden im Vergleich zu der Verbindung 13 gemäß Stand der Technik.

Verb. 12 zeigt im Vergleich zu Verb. 13 in beiden Verarbeitungsvorschriften einen geringen Empfindlichkeitsabschlag.

Beispiel 2:

Ein farbfotografisches Mehrschichtenmaterial enthält folgende Schichten:

1. Als Unterguß wird der im Beispiel 1, Teil A beschriebene Ansatz eingesetzt und auf einen Träger, der emulsionsseitig eine Reflexionslichtschuttschicht enthält, vergossen.
2. Gelatinezwischen-schicht
3. Beim Mittelguß wird die gleiche Emulsion wie im Unterguß eingesetzt und durch Zugabe von $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol 3,3'-Bis- β -sulfatoäthyl- γ -5,5'-diphenyl-9-äthylbenzoxotrimethincyaninbetain pro Mol Silber spektral sensibilisiert.
Außer den üblichen Begießzusätzen wird 0,12 Mol 1-Phenyl-3-stearoylpyrazolon-(5) pro Mol Silber als Purpurkuppler eingesetzt.

4. Filtergelbschicht, bestehend aus Gelatine und kolloidalem Silber
5. Im Oberguß wird eine hochempfindliche Silberbromidjodid-emulsion mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,7 μ m, einem Jodidgehalt von 5 Mol % und einem Silbergehalt von 27 g pro kg Emulsion eingesetzt. Als Gelbkuppler werden 0,16 Mol 4-Stearyl-amino-benzoylacetyl-2-(3',5'-Carboxyphenoxy)-5-carboxy-anilid eingesetzt.
6. Gelatineüberzug

Ein zweites fotografisches Mehrschichtenmaterial II ist wie I aufgebaut, enthält jedoch im Unterguß statt des angeführten Blaugrünkupplers 0,15 Mol Verb. 12 pro Mol Silber. Der Silberauftrag beträgt 2 g/m². Beide Materialien werden mit Licht einer Farbtemperatur von 3200 °K hinter einem Graukeil (Faktor 2) belichtet und nach Vorschrift 2 verarbeitet. In Tabelle 4 sind die fotografischen Ergebnisse dargestellt. Zur Berechnung des Interbildefeffektes wird die in der DE-OS 2 509 722 beschriebene Methode verwendet.

$$\text{IIE} = \frac{\mu_s - \mu_w}{0,6} \cdot 100 \text{ [\%]}$$

μ_s = μ -Wert bei selektiver Belichtung

μ_w = μ -Wert bei weißer Belichtung

Der IIE wird vom Unter- zum Mittelguß bewertet. Er beträgt:

Mehrschichtenmaterial I = 2 %

Mehrschichtenmaterial II = 17 %

Zur Bewertung der Körnigkeit werden die Mehrschichtenmaterialien I und II zur Dichte 1 belichtet und entwickelt. Danach wird die Körnigkeit bei einer 10fachen Vergrößerung visuell beurteilt.

Es konnte dabei festgestellt werden, daß das Material II feinkörniger ist als das Material I bei gleichen sensitometrischen Daten (vgl. Tab. 4).

Beispiel 3

Ein drittes fotografisches Mehrschichtenmaterial ist ebenfalls wie I aufgebaut, enthält jedoch im Unterguß pro Mol Silber 0,15 Mol 1-Hydroxy-naphthoessäure-(2)-/2-(n-octadecyl-methyl-amino-5-sulfo-7-anilid und 0,04 Mol Verb. 12 bei 2 g Ag/m². Die Materialien I und III werden belichtet (3200 °K) und nach Vorschrift 1 verarbeitet. Das Material III zeigt im Vergleich zum Material I eine erwünschte Gradationserniedrigung im Mittelguß (Tab. 5) und einen deutlich verbesserten IIE von 35 % beim Material III im Vergleich zu 2 % beim Material I. Die Kopien des Materials III zeigen im Vergleich zum Material I eine verbesserte Farbwiedergabe.

Beispiel 4

Ein weiteres fotografisches Mehrschichtenmaterial IV ist wie folgt aufgebaut:

1. Als Unterguß wird eine Doppelschichteinheit hergestellt, die aus einer unempfindlicheren, dem Schichtträger mit Reflexionslichtschuttschicht näher liegenden Schicht mit einer goldgeraiften Silberbromidjodid-Siedeemulsion, einem mittleren Korndurchmesser von 0,4 µm, einem Silbergehalt von 20 g pro kg Emulsion und einem Jodidgehalt von 4 Mol% sowie einer darüberliegenden Schicht mit einer empfindlicheren Silberbromidjodid-Siedeemulsion, einem mittleren Korndurchmesser von 0,6 µm, einem Silbergehalt von 25 g/kg Emulsion und einem Jodidgehalt von 6 Mol%, besteht. Beide Teilschichten sind durch einen Zusatz von $7 \cdot 10^{-4}$ Mol 3-Äthyl-3-sulfoäthyl-5,5'-dimethyl-9-äthylbenzthiotrimethincyaninbetain pro Mol Silber sensibilisiert. Die unempfindlichere Teilschicht enthält pro Mol Silber 0,15 Mol, die empfindlichere 0,04 Mol 1-Hydroxy-

naphthoesäure-(2)-[2-(n-octadecyl-methyl-amino)-5-sulfo]-anilid. Die Silberaufträge beider Schichten liegen bei $0,7 \text{ g/m}^2$.

2. Gelatinezwischen-schicht
3. Der Mittelguß stellt eine Schichteinheit aus zwei Teilschichten dar. Die eingesetzten Emulsionen entsprechen denen im Unterguß. Beide Teilschichten sind mit $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol pro Mol Silber 3,2'-Bis[β -sulfatoäthyl]-5,5-diphenyl-9-äthyl-benzoxotrimethincyaninbetain spektral sensibilisiert. Die unempfindlichere, dem Schichtträger näher liegende Schicht enthält 0,08 Mol 1-Phenyl-3-stearylpyrazolon-(5) und 0,06 Mol 1-(4'-Phenoxy-3'-sulfo)-phenyl-3-stearoylamino-4-[4''-methylphenylsulfonyl]-4''-aminophenylazo]-pyrazolon-(5), die empfindlichere Teilschicht 0,04 Mol 1-Phenyl-3-stearyl-pyrazolon-(5) bezogen auf 1 Mol Silber.

Ein fotografisches Mehrschichtenmaterial V ist wie IV aufgebaut, enthält jedoch erfindungsgemäß in der unempfindlicheren Schicht des Untergusses zusätzlich 0,04 Mol der Verbindung 8 und in der unempfindlicheren Schicht des Mittelgusses 0,03 Mol der Verbindung 4 bezogen auf 1 Mol Silber bei einer Erhöhung des Silberauftrages der betroffenen Teilschichten um 30 %. Die Materialien IV und V werden nach Vorschrift 1 verarbeitet. Die fotografischen Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Der Interbildeffekt IBE beträgt:

	Unterguß	Mittelguß
Material IV	0 %	0 %
Material V	10 %	11 %

Das Material V ist feinkörniger und ergibt bei der Kopie eine bessere Farbwiedergabe als das Material IV.

Tabelle 3

Material	Verarbeitungsvorschrift	ρ	$E_{rel 0,1}$	D_{min}	D_{max}
A	1	0,60	100 %	0,26	100 %
B	1	< 0,10	47 %	0,14	8 %
C	1	0,15	32 %	0,18	38 %
D	1	0,20	88 %	0,12	26 %
A	2	0,60	100 %	0,29	100 %
B	2	< 0,10	22 %	0,24	25 %
C	2	0,24	25 %	0,20	64 %
D	2	0,32	68 %	0,13	57 %

Tabelle 4

Material		ρ	$E_{rel 0,1}$	D_{min}
I	Oberguß	0,65	100 %	0,15
	Mittelguß	0,61	100 %	0,16
	Unterguß	0,60	100 %	0,20
II	Oberguß	0,60	95 %	0,18
	Mittelguß	0,53	95 %	0,12
	Unterguß	0,52	112 %	0,13

Tabelle 5

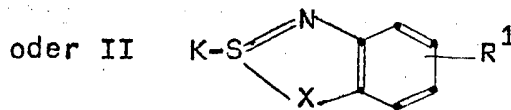
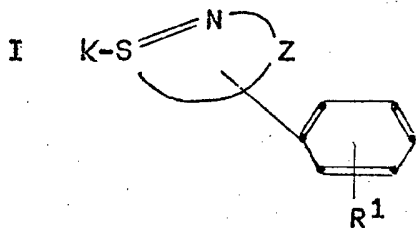
Material		μ	$E_{rel 0,1}$	D_{min}
I	Oberguß	0,65	100 %	0,15
	Mittelguß	0,61	100 %	0,16
	Unterguß	0,60	100 %	0,20
II	Oberguß	0,60	105 %	0,16
	Mittelguß	0,45	100 %	0,14
	Unterguß	0,50	105 %	0,17

Tabelle 6

Material		μ	$E_{rel 0,1}$	D_{min}
IV	Oberguß	0,64	100 %	0,80
	Mittelguß	0,60	100 %	0,24
	Unterguß	0,63	100 %	0,20
V	Oberguß	0,63	95 %	0,76
	Mittelguß	0,59	100 %	0,25
	Unterguß	0,57	105 %	0,25

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

1. Lichtempfindliches, farbfotografisches Material mit mindestens einer einen DIR-Kuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, g e k e n n z e i c h e n e t d a d u r c h, daß als DIR-Kuppler Verbindungen der allgemeinen Formel



in denen

K eine farbbildende Gruppe, die einen diffusionsverhindernden Rest enthält und eine gegebenenfalls substituierte Acylacetanilid-, 1-Aryl-pyrazolon-(5)-, 1-Naphthol- oder Phenolstruktur aufweist und wobei die hydrophil substituierte Inhibitorabgangsgruppe in kuppelnder Stelle gebunden ist,

Z Atome oder Atomgruppen zur Vervollständigung eines heterocyclischen 5- oder 6-Ringes,

X O, S oder NR^2

R^1 $-\text{OR}^3$, $-\text{COOR}^3$, $-\text{SO}_2\text{NHR}^3$, oder $-\text{SO}_3\text{R}^3$

R^2 H-Atom oder Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen

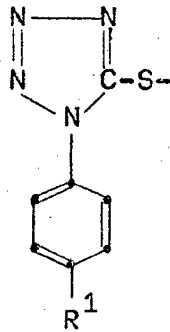
R^2 H-Atom, ein Ammonium- oder ein Metallion

bedeuten,

enthalten sind.

2. Lichtempfindliches, farbfotografisches Material nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die hydrophil substituierte Inhibitorabgangsgruppe aus einem 1-Aryltetrazol-5-ylthioerest der Struktur

III



in der

R¹ -OR³, -COOR³, -SO₂NHR³, -SO₃R³ und

R³ ein H-Atom, ein Ammonium oder ein Metallion

bedeuten,

besteht.

3. Lichtempfindliches, farbfotografisches Material nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die DIR-Kuppler in Mengen von 30 bis 100 g pro Mol Silberhalogenid enthalten sind.
4. Lichtempfindliches, farbfotografisches Material nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die DIR-Kuppler in Mengen von 1 bis 30 g pro Mol Silberhalogenid im Gemisch mit anderen Kupplern enthalten sind.