



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

645 739

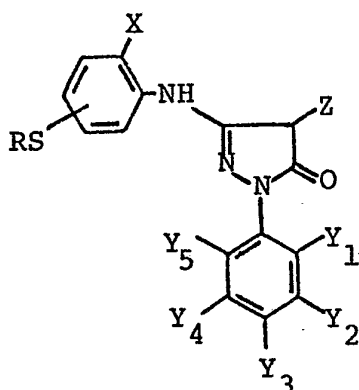
⑳① Gesuchsnummer:	10592/78	⑦③ Inhaber: Fuji Photo Film Co., Ltd., Ashigara-shi/Kanagawa-ken (JP)
⑳② Anmeldungsdatum:	12.10.1978	
⑳③ Priorität(en):	14.10.1977 JP 52-122500	⑦② Erfinder: Furutachi, Nobuo, Ashigara-shi/Kanagawa (JP)
⑳④ Patent erteilt:	15.10.1984	
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.10.1984	⑦④ Vertreter: Bovard AG, Bern 25

⑤④ **Lichtempfindliches farbphotographisches Material.**

⑤⑦ In mindestens einer Silberhalogenid-Emulsionsschicht enthält das Material als purpur-farbbildenden Kuppler mindestens ein 3-Anilino-5-pyrazolon, dessen Anilinring in 2-Stellung mit Halogen oder Alkoxy und in 4- oder 5-Stellung mit einer aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Thiogruppe substituiert ist, und dessen Pyrazolonkern in 1-Stellung eine Arylgruppe und in 4-Stellung ein Wasserstoffatom aufweist, wobei letztere durch eine abspaltbare Gruppe substituiert sein kann. Dieser Kuppler zeigt niedrigen Schmelzpunkt und gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln mit hohem Siedepunkt und ist dadurch leicht dispergierbar und gleichmässig in eine Silberhalogenid-Emulsion einarbeitbar. Die mit dem Material erhältlichen Purpurfarbbilder sind scharf, zeigen gute Gradation und höchstens geringe Vergilbung der unbelichteten Bereiche, die auch bei längerer nachträglicher Lichteinwirkung kaum zunimmt. Ausserdem zeigen die erhaltenen Farbbilder gute Wärme- und Feuchtigkeitsbeständigkeit.

PATENTANSPRÜCHE

1. Lichtempfindliches farbphotographisches Material mit einem Träger und mindestens einer auf diesem befindlichen Silberhalogenid-Emulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenid-Emulsionsschicht als purpur-farbbildenden Kuppler mindestens ein 3-Anilino-5-pyrazolon der Formel



(I)

worin R einen aliphatischen oder cycloaliphatischen, araliphatischen oder heterocyclisch-aliphatischen Rest mit bis zu 35 C-Atomen, eine heterocyclische Gruppe mit bis zu 22 C-Atomen oder eine aromatische Gruppe mit bis zu 22 C-Atomen, X Halogen oder gegebenenfalls substituiertes mit bis zu 22 C-Atomen, Z Wasserstoff oder eine absaltbare Gruppe, und Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, und Y₅, gleich oder verschieden, Wasserstoff, Halogen, Cyano, Alkyl mit 1-5 C-Atomen, Trifluormethyl, Alkoxy mit 1-5 C-Atomen, Acylamino mit 1-30 C-Atomen, Alkylsulfonyl mit 1-30 C-Atomen, Alkoxy-carbonyl mit 2-30 C-Atomen oder Sulfonamido mit 1-30 C-Atomen bedeuten und der RS-Substituent in 4- oder 5-Stellung am Anilinring steht, enthält.

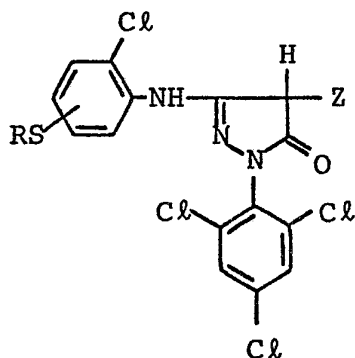
2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Z in der Formel I Wasserstoff bedeutet.

3. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Z in der Formel I eine absaltbare Gruppe bedeutet.

4. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I R gerade- oder verzweigt-kettiges Alkyl mit 1-22 C-Atomen, Aryl mit 6-22 C-Atomen oder eine heterocyclische Gruppe mit 5-22 C-Atomen, und X Chlor, Brom oder Alkoxy mit 1-22 C-Atomen bedeuten.

5. Material nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Z in der Formel I Wasserstoff, Thiocycano, Acyloxy, Aryloxy, Alkoxy, Halogen, Arylazo, Benzotriazolyl, Naphthotriazolyl, Alkylthio, Arylthio, eine heterocyclische Thiogruppe, Aralkoxy-carbonyloxy, Alkoxy-carbonyloxy, Aryloxy-carbonyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkoxy, Imido, Imidazolyl, Triazolyl, Acylamino, Sulfonamido oder Cycloamino bedeutet.

6. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die 3-Anilino-5-pyrazolonverbindung die Formel



(II)

aufweist.

7. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenid-Emulsionsschicht grünempfindlich ist.

8. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenid-Emulsionsschicht grünempfindlich ist und die Verbindung der Formel I enthält, und dass das Material ausserdem je eine rotempfindliche und eine blauempfindliche Silberhalogenid-Emulsionsschicht aufweist.

9. Material nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die rotempfindliche Silberhalogenid-Emulsionsschicht einen phenolischen oder naphtholischen blaufärbungsbildenden und die blauempfindliche Silberhalogenid-Emulsionsschicht einen benzoylacetyl- oder pivaloylacetyl-gelb-färbungsbildenden Kuppler enthält.

10. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenid-Emulsionsschicht ein p-substituiertes Phenolderivat, vorzugsweise eine Hydrochinon-, Gallussäure-, p-Alkoxyphenol-, Chroman-, Spirochroman-, Toco-pherol-, 2,2'-Methylen-bisphenol- oder p-Alkylphenol-Derivat, enthält.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein lichtempfindliches farbphotographisches Material mit einem Träger und mindestens einer auf diesem befindlichen Silberhalogenid-Emulsionsschicht, die einen neuen purpur-farbbildenden Kuppler enthält.

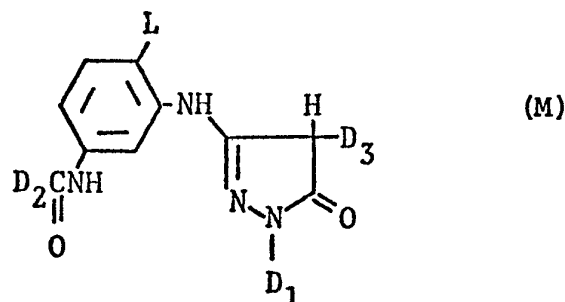
Nach Belichtung eines lichtempfindlichen photographischen Silberhalogenid-Materials wird dieses in einem aromatischen Primäramin-Entwicklungsmittel entwickelt. Das Entwicklungsmittel wird durch die Farbentwicklung oxidiert und reagiert mit einem Kuppler unter Bildung einer Färbung, so dass ein Farbbild gebildet wird. In diesem System wird im allgemeinen für die Farbproduktion eine subtrahierende Methode eingesetzt, in welcher unter Bildung von gelben, purpurnen und blauen Farbbildern blaue, grüne und rote Färbungen reproduziert werden, die in komplementärer Beziehung zu den betreffenden Farbbildern stehen. Im allgemeinen werden für die Bildung von gelben Farbbildern Acylacetamid- oder Dibenzoylmethan-Kuppler, für die Bildung von Purpur-Farbbildern Pyrazolon-, Cyanoacetyl- oder Indazol-Kuppler und für die Bildung von blauen Farbbildern Phenolkuppler, beispielsweise Phenole und Napthhole, verwendet.

Für die Herstellung von Farbphotographien sind farbbildende Kuppler entweder in einem Entwickler oder in einer oder mehreren lichtempfindlichen Emulsionsschicht(en) vorhanden.

Für die Bildung von Purpur-Farbbildern ist eine Anzahl von 5-Pyrazolonkupplern bekannt. Bekannte Substituenten in 3-Stellung des 5-Pyrazolonrings sind beispielsweise Alkyl, Aryl, Alkoxy, wie in der US-PS 2 439 098 beschrieben, Acylaminogruppen, wie in den US-PS 2 369 489 und 2 600 788 beschrieben, Ureidogruppen, wie in der US-PS 3 558 319 beschrieben, und die Anilinogruppe. 3-Anilino-5-pyrazolonkuppler wurden seit der Veröffentlichung der US-PS 2 311 081 oft beschrieben, und es wurden verschiedene Verbesserungen vorgeschlagen. In der GB-PS 956 261 wird offenbart, dass Azomethinfarbstoffe aus Derivaten, in denen die o-Stellung des Anilinrings mit Alkoxy oder Halogen substituiert ist, für Farbphotographie vorteilhafte Spektralabsorptionseigenschaften aufweisen, indem unerwünschte Absorption im Rotlichtbereich besonders niedrig ist.

Spezifische Beispiele von diffusionsbeständigen Kupplern dieser Sorte, die in photographische Emulsionen eingearbei-

tet werden können, sind in der US-PS 3 930 861, 3 907 571, 3 928 044 und 3 935 015 und anderen beschrieben. Beispielsweise sind die in der US-PS 3 935 015 beschriebenen Kuppler wohl bekannt und sind 3-(Acylaminoanilino)-5-pyrazolone der Formel



worin D₁ Aryl oder eine heterocyclische Gruppe, D₂ gerade- oder verzweigt-kettiges oder cyclisches Alkyl mit 7–23 C-Atomen, D₃ eine abspaltbare Gruppe, und L Alkoxy mit 1–18 C-Atomen oder Halogen bedeutet.

Diese Kuppler zeigen die Eigenschaften, dass die unerwünschte Absorption von Purpur-Azomethinfarbstoffen bei der Farbbildung im Rotlichtbereich niedrig, der Abbruch der Hauptabsorption im längeren Wellenbereich gut sind und Purpur-Farbbilder hoher Farbdichte erhalten werden, da die Kupplungsgeschwindigkeit hoch ist, und dass ausserdem die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln mit hohem Siedepunkt verbessert ist, so dass diese Kuppler nach Lösen in organischen Lösungsmitteln in wässrigem Medium in Form von feinverteilten kolloidalen Teilchen emulsionsdispersiert werden können und diese Dispersion Emulsionen zugesetzt werden kann. Diese Kuppler zeigen jedoch die Nachteile, dass das Ausmass von Vergilbung an unbelichteten Stellen nach der Farbentwicklung hoch ist und unter Lichteinwirkung zunimmt, und dass die nach Belichtung von solchem Material erhaltenen Purpur-Farbbilder unter Lichteinwirkung stark ausbleichen und das für Farbphotographie notwendige Farbgleichgewicht unter Lichteinwirkung geschädigt wird. Diese Nachteile sind für lichtempfindliches Farbmateriale, wie Farbphoto-Kopierpapier und dergleichen, verhängnisvoll.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein lichtempfindliches farbphotographisches Material zu schaffen, das die vorstehend beschriebenen Nachteile nicht aufweist. Nach der Farbentwicklung soll die Vergilbung in unbelichteten Bereichen auf ein Minimum herabgesetzt sein und auch unter nachträglicher Lichteinwirkung nicht auftreten. Ausserdem sollen die gebildeten Purpur-Farbbilder auch unter Lichteinwirkung nach der Farbentwicklung nicht verbleichen. Das Material soll nach der subtrahierenden Methode die Reproduktion eines klaren Farbbildes mittels einfacher Entwicklungsbehandlung und ohne die Notwendigkeit einer Stabilisierungsbehandlung mit Formaldehyd oder dergleichen ermöglichen. Ausserdem ist es Aufgabe der Erfindung, einen neuen Kuppler zu schaffen, der mit hoher Geschwindigkeit der Farbbildung Purpur-Farbbilder hoher Dichte ergibt, in organischen Lösungsmitteln hervorragend löslich und damit für den Einsatz in einer Methode geeignet ist, bei welcher der Kuppler in einem wässrigen Medium in Form von feinverteilten kolloidalen Teilchen dispersiert und die Dispersion dann in eine Emulsion eingearbeitet wird.

Diese Aufgaben werden durch das erfindungsgemässe Material erfüllt, das in der Silberhalogenid-Emulsionsschicht als purpur-farbbildenden Kuppler einen 3-Anilino-5-pyrazolon-Kuppler enthält, in welchem der Anilinring in 2-Stellung mit Halogen oder Alkoxy und in 4- oder 5-Stellung mit einer aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Thio-

gruppe substituiert ist, und der in 1-Stellung des Pyrazolonkerns eine Arylgruppe aufweist. Weiterhin kann die 4-Stellung des Pyrazolonkerns Wasserstoff aufweisen oder mit einer abspaltbaren Gruppe substituiert sein.

Die hier und üblicherweise im Fachgebiet der farbbildenden Kuppler verwendete Bezeichnung «abspaltbare Gruppe» bezieht sich auf eine Gruppe, die durch das beim Kuppeln mit einem aromatischen Primäramin-Entwicklungsmittel von diesem gebildete Oxidationsprodukt entfernt wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein Material, das im Patentanspruch I definiert ist.

Die Substituenten der Formel I sind im nachstehenden eingehend erläutert:

R kann Alkyl, beispielsweise gerade oder verzweigt-kettig, wie Methyl, Äthyl, Heptyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Dodecyl; Alkenyl, beispielsweise gerade- oder verzweigt-kettig, wie Allyl; Cycloalkyl, einschliesslich überbrücktes Cycloalkyl, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Norbornyl; Aralkyl, wie Benzyl, Phenäthyl; Cycloalkenyl, wie Cyclopentenyl, Cyclohexenyl; alle vorstehenden mit bis zu 22 C-Atomen, die alle mit einem oder mehreren Substituent(en) substituiert sein können, gewählt aus der Gruppe: Halogene, wie Chlor, Brom; Nitro; Cyano; Aryl, wie Phenyl, Naphthyl; Alkoxy, wie Methoxy, Äthoxy; Aryloxy, wie Phenylloxy, Naphthylloxy; Carboxy; Alkylcarbonyl, wie Acetyl, Tetradecanoyl; Arylcarbonyl, wie Benzoyl; Alkoxy-carbonyl, wie Methoxycarbonyl, Benzyloxycarbonyl; Aryloxy-carbonyl, wie Phenylloxycarbonyl, p-Tolyloxycarbonyl; Sulfo; Acyloxy, wie Acetyloxy, Tetradecanoyloxy; Sulfamoyl, wie N-Äthylsulfamoyl, N-Octadecylsulfamoyl; Carbamoyl, wie N-Äthylcarbamoyl, N-Methyl-N-dodecylcarbamoyl; Acylamino, wie Acetamido, Benzamido; Diacylamino, wie Succinimido, Hydantoinyl; Ureido, wie Methylureido, Phenylureido; Thioureido, wie Phenylthioureido; Urethan, wie Tetradecyloxy-carbonylamino, Phenoxy-carbonylamino; Thiourethan, wie Methoxythiocarbonylamino; Sulfonamido, wie Methylsulfonamido; heterocyclisch, wie Furyl, Pyridyl, Thienyl; Arylsulfonyloxy, wie Phenylsulfonyloxy; Alkylsulfonyloxy, wie Methylsulfonyloxy, Dodecylsulfonyloxy; Arylsulfonyl, wie Phenylsulfonyl; Alkylsulfonyl, wie Methylsulfonyl, Butylsulfonyl; Alkylsulfinyl, wie Methylsulfinyl, Octadecylsulfinyl; Arylsulfinyl, wie Phenylsulfinyl; Alkylamino, wie Methylamino, Dodecylamino; Dialkylamino, wie N,N-Diäthylamino, N-Methyl-N-dodecylamino; Anilino, wie Phenylamino, p-Methoxyphenylamino; N-Arylanilino, wie N-Phenylanilino, N-Phenyl-N-(4-methoxyphenyl)-amino; N-Alkylanilino, wie N-Methylanilino, N-Butylanilino; N-Acyylanilino, wie N-Acetylanilino, N-Trichloracetylanilino; Hydroxy; Mercapto. Falls R eine fluorsubstituierte Alkylgruppe ist, kann es auch eine Perfluoral-kylgruppe sein.

Weiterhin kann R eine mono- oder bicyclische aromatische Gruppe mit bis zu 22 C-Atomen, beispielsweise eine Arylgruppe, wie Phenyl, α- oder β-Naphthyl; oder eine mit einem oder mehreren Substituent(en) substituierte mono- oder bicyclische Arylgruppe sein. Geeignete Substituenten sind beispielsweise aliphatische Gruppen, wie vorstehend unter R beschrieben.

Ausserdem kann R eine heterocyclische Gruppe mit bis zu 22 C-Atomen, wie ein 5- oder 6gliedriger heterocyclischer Ring oder ein kondensierter heterocyclischer Ring, enthaltend als Heteroatom Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, wie Pyridyl, Quinoly, Furyl, Benzothiazolyl, Oxazolyl, Imidazolyl, Naphthoxazolyl; oder eine heterocyclische Gruppe mit bis zu 22 C-Atomen, substituiert mit einem oder mehreren der Substituent(en) sein, die vorstehend unter Aryl für R genannt sind.

X kann Halogen, wie Chlor oder Brom, oder Alkoxy mit 1–22 C-Atomen, wie Methoxy, Äthoxy, Heptoxy, Tetradecyl-

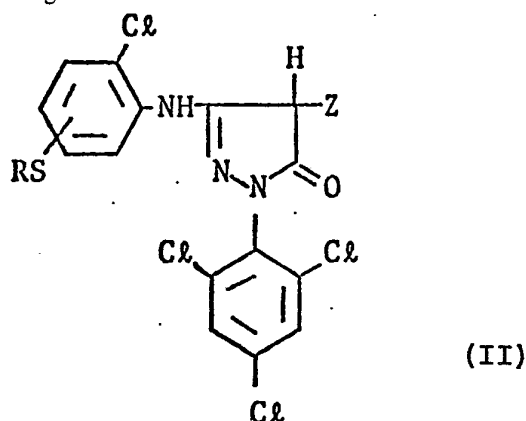
oxy, β -Chloräthoxy, Hexadecyloxy, Octadecyloxy, Dodecyl-
oxy, Allyloxy, Benzyloxy, Phenäthoxy, sein. Diese Alkoxy-
gruppen können mit einem oder mehreren Substituent(en)
substituiert sein, beispielsweise mit Halogen; Nitro; Cyano;
Alkoxy, wie Methoxy, Äthoxy; Aryloxy, wie Phenyl-
Naphthoxy; Alkylcarbonyl, wie Acetyl, Tetradecanoyl;
Alkoxycarbonyl, wie Methoxycarbonyl, Benzyloxycarbonyl;
Acylamino, wie Acetyl-amino, Benzamido; Sulfonamido, wie
Methylsulfonamido, p-Toluolsulfonamido; Hydroxy; Mer-
capto. Falls X eine fluorsubstituierte Alkoxygruppe ist, kann
dies eine Perfluoralkoxygruppe sein.

Falls Z eine absplaltbare Gruppe bedeutet, kann dies
Thiocyano; Acyloxy, wie Acetoxy, Dodecanoyloxy, Octade-
canoyloxy, 3-Pentadecylphenoxycetoxy, Benzoyloxy,
 β -Naphthoyloxy, 3-[γ -2,4-Di-tert.-amylphenoxy]-butyrami-
do]-benzyloxy; Aryloxy, wie Phenoxy, p-Chlorphenoxy, p-
Nitrophenoxy, Naphthoxy; Alkoxy, wie Methoxy, Äthoxy,
 β -Methyl-sulfonamidoäthoxy; Halogen, wie Chlor, Fluor;
Arylazo, wie Phenylazo, 2-Methyl-4-hydroxyphenylazo,
Naphthylazo; Aryltriazolyl, wie 1-Benzotriazolyl, 2-Benzotria-
zolyl, 2-Naphthotriazolyl; Alkylthio, wie Octylthio, Dodecyl-
thio; Arylthio, wie Phenylthio, Naphthylthio; Aralkoxy-car-
bonyloxy, wie Benzyloxycarbonyloxy; Alkoxy-carbonyloxy,
wie Äthoxycarbonyloxy, Benzyloxycarbonyloxy; Aryloxycar-
bonyloxy, wie Phenoxy-carbonyloxy; eine heterocyclische
Thiogruppe, wie 2-Benzothiazolylthio, 1-Phenyl-5-tetrazolyl-
thio, 2-Benzoxazolylthio, 2-Benzimidazolylthio, 5-Phenyl-
1,3,4-oxadiazolyl-2-thio; Cycloalkylthio, wie Cyclohexylthio;
Cycloalkoxy, wie Cyclohexyloxy; Imido, wie Phthalimido,
Succinimido, 5,5-Dimethyl-3-hydantoinyl, 5,5-Dimethyl-
3-oxazolidinyl; Imidazolyl, wie 1-Imidazolyl, 2-Methyl-1-imi-
dazolyl, 1-Benzimidazolyl; Triazolyl, wie 3,5-Diäthyl-
1,2,4-triazolyl; Acylamino, wie Benzamido, Acetamido;
Sulfonamido, wie Benzol-sulfonamido, Methylsulfonamid;
Cycloamino, wie Piperidino, Morpholino.

In der Formel I eine mit Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 und Y_5 substitu-
ierte Phenylgruppe in 1-Stellung des Pyrazolonrings, bei-
spielsweise Phenyl, 2-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl,
2,5-Dichlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl,
2-Bromphenyl, 3,5-Dibromphenyl, 2-Cyano-phenyl,
2,6-Dichlor-4-cyanophenyl, 4-Cyanophenyl, 4-Methylphenyl,
2,6-Dimethylphenyl, 4-Butylphenyl, 2-Trifluormethyl-phenyl,
2-Äthoxyphenyl, N-Methylbenzamidophenyl, Phenyl-N-
methylsulfonamidophenyl, 2,6-Dichlor-4-[α -(2,4-ti-tert.-amyl-
phenoxy)-butan-amido]-phenyl, 2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl,
2,3,4,5,6-Pentachlorphenyl, 2-Chlor-5-cyanophenyl,
5-Chlor-2-methylphenyl, 2,6-Dichlor-4-methylphenyl,
2,4-Dichlor-6-methylphenyl, 2-Chlor-4,6-dimethylphenyl,
2,6-Dichlor-4-methoxyphenyl, 2,6-Dichlor-4-methoxycarbo-
nylphenyl, 2,6-Dichlor-4-methylsulfonylphenyl.

Die vorstehend beschriebenen purpur-farbbildenden
Kuppler der Formel I sind neue Kuppler.

Von den vorstehend beschriebenen, purpur-farbbildenden
Kupplern werden besonders Kuppler der nachstehenden For-
mel II bevorzugt.



Die Verbindungen der Formel II werden als Kuppler
besonders bevorzugt, da die damit nach Farbenentwicklung
enthaltenen Purpur-Farbenentwickler eine scharfe Spektralab-
sorptionskurve aufweisen und eine zweite Absorptionszone,
die für konventionelle Pyrazolon-Purpurkuppler charakteri-
stisch ist, klein ist, und da sie ausserdem einen niedrigen
Schmelzpunkt und hohe Löslichkeit in organischen Lösungs-
mittel mit hohem Siedepunkt aufweisen. Überdies setzen die
Kuppler die Vergilbung in unbelichteten Bereichen nach der
Farbentwicklung des farbphotographischen Materials auf ein
Minimum herab und auch unter nachträglicher Lichteinwir-
kung auf das entwickelte Farbbild tritt keine solche Vergil-
bung mehr ein, wie aus den nachfolgenden Beispielen hervor-
geht.

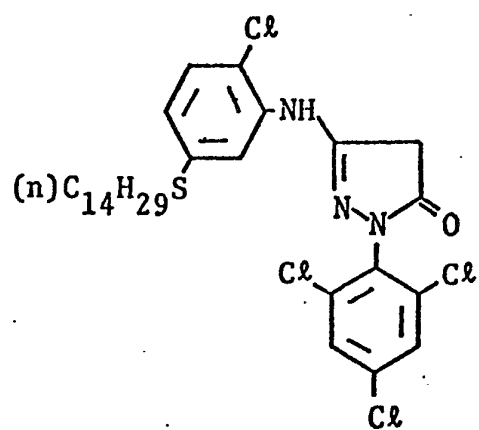
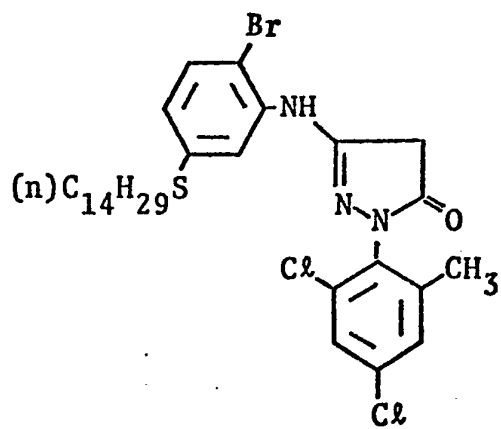
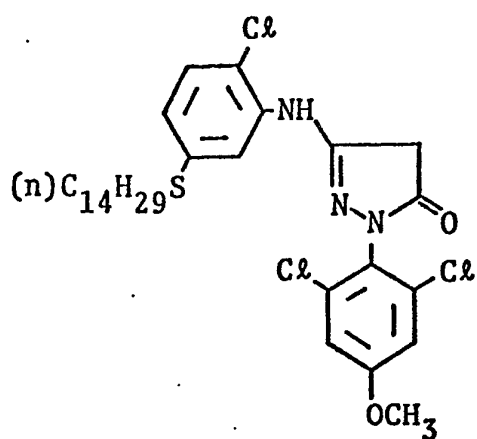
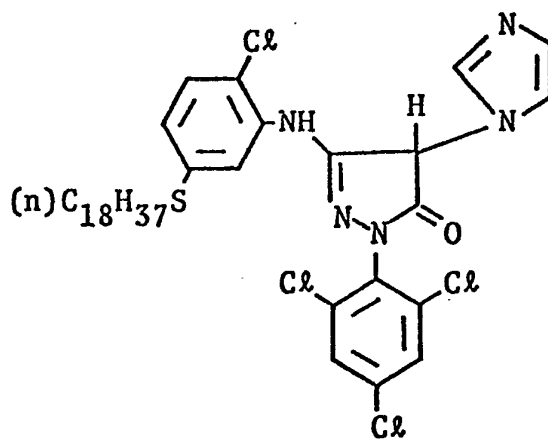
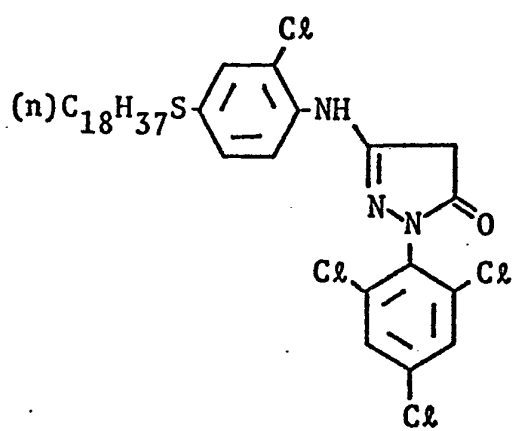
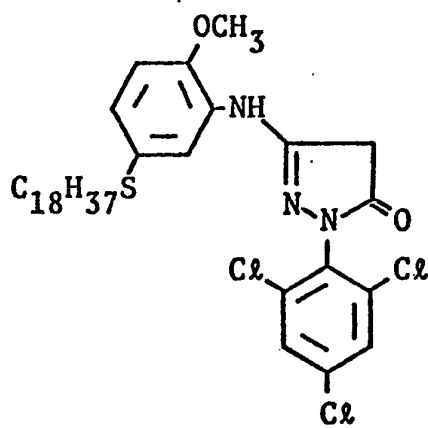
5-Pyrazolon-Purpurkuppler mit einer Sulfidgruppe in
einer Ballastgruppe sind bekannt, beispielsweise aus der
DE-OS 2 301 705, der US-PS 3 580 721, der BE-PS 656 604
und aus «Research Disclosure», Nr. 13432 (1975). Diese Ver-
bindungen sind jedoch in der Struktur verschieden von den
beschriebenen Kupplern der Formel I, in denen eine Ballast-
gruppe über ein Schwefelatom direkt an den Anilinring
gebunden ist, wie nachstehend eingehend erläutert.

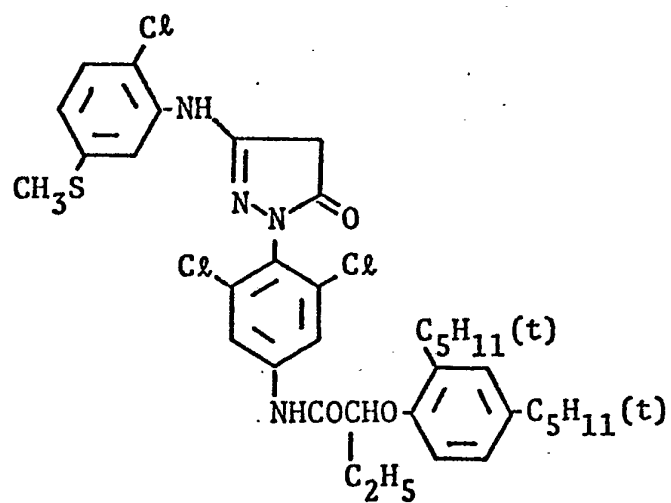
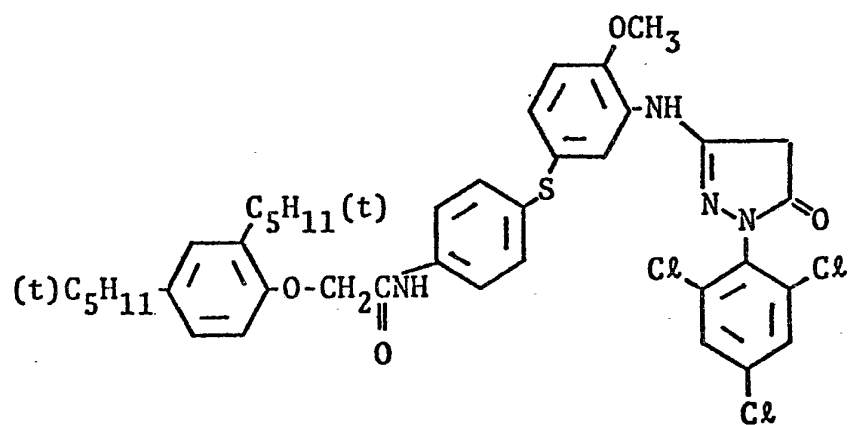
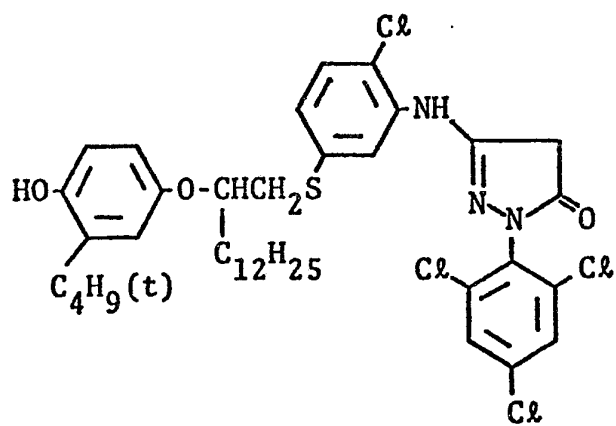
Die in der DE-OS 2 301 705 und der US-PS 3 580 721
beschriebenen Kuppler, die in endständiger Stellung einer
Ballastgruppe des Pyrazolonrings eine Sulfidbindung aufwei-
sen, sind in der Struktur vollständig anders als die beschrie-
benen Kuppler der Formel I, in denen ein Schwefelatom direkt
an den Anilinring gebunden ist. Weiterhin sind die beschrie-
benen Kuppler der Formel I bei Vergleich der photographi-
schen Eigenschaften aufgrund der direkten Sulfidbindung am
Anilinring den vorstehend genannten Kupplern hinsichtlich
der bei der Farbenentwicklung erhaltenen Tonunterschiede der
Farbbilder und insbesondere der geringen Ausbleichung der
nach der Farbenentwicklung enthaltenen Farbbilder unter
Lichteinwirkung und der geringen Vergilbung der unbelichte-
ten Flächenbereiche nach der Farbenentwicklung und der gerin-
gen Zunahme dieser Vergilbung unter nachträglicher Licht-
einwirkung, weit überlegen.

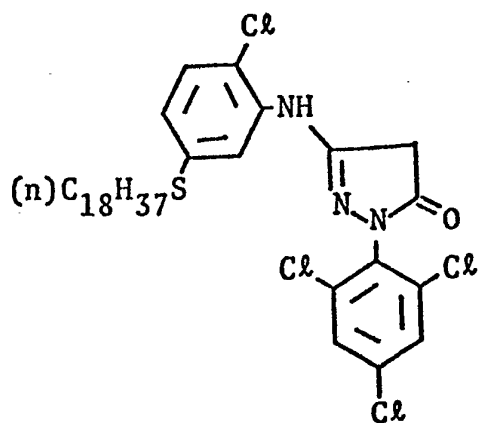
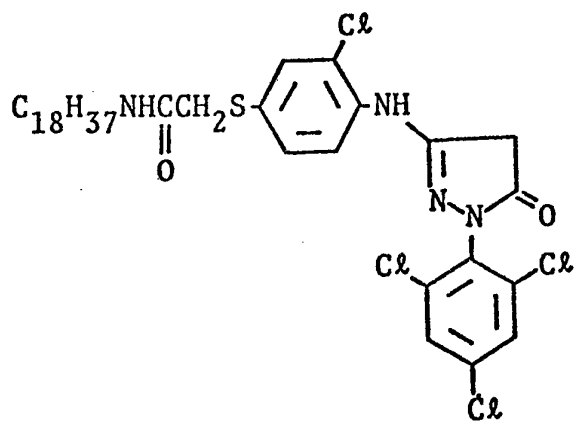
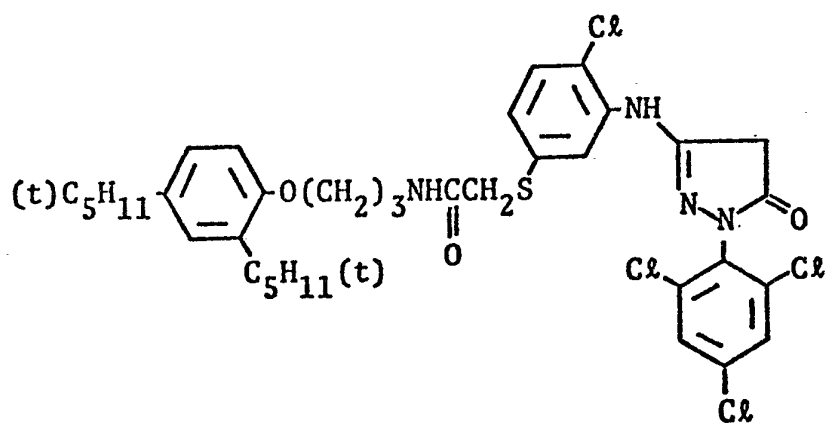
Die Kuppler, in denen eine Sulfidgruppe in p-Stellung
einer in 1-Stellung des Pyrazolonrings befindlichen Phenyl-
gruppe gebunden ist, wie in «Research Disclosure» Nr. 13432
(1975) beschrieben, sind in der Struktur ebenfalls grundver-
schieden von den beschriebenen Kupplern der Formel I. Bei
Vergleich der photographischen Eigenschaften sind die
beschriebenen Kuppler der Formel I diesen Kupplern auf-
grund der direkten Sulfidbindung am Anilinring hinsichtlich
der Spektralabsorptionseigenschaften des bei Farbenentwick-
lung gebildeten Farbbildes und der Ausbleicheigenschaften
dieses Farbbildes unter Lichteinwirkung überlegen.

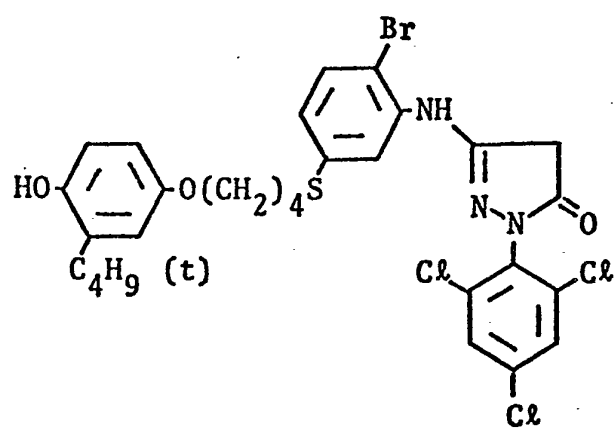
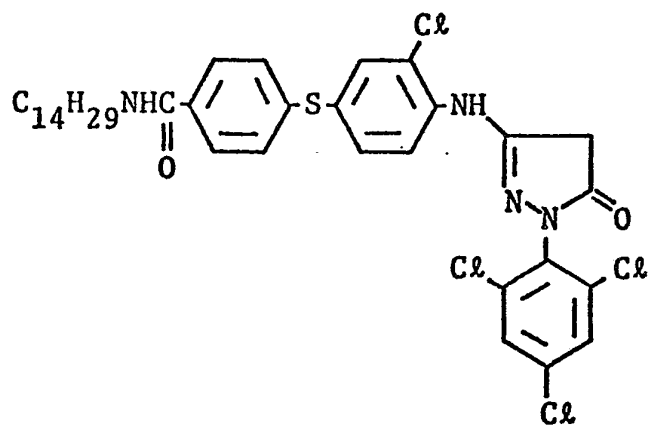
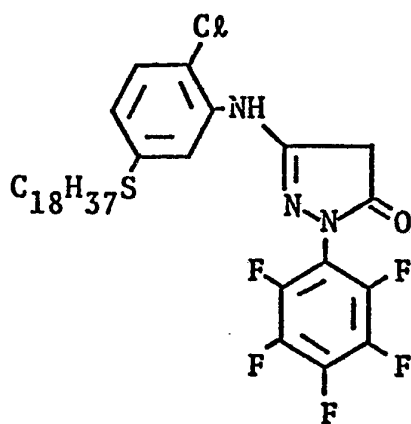
Wie bereits erwähnt, zeigen die beschriebenen Kuppler
der Formel I im Vergleich zu bekannten Kupplern mit einer
Sulfidbindung verschiedene Vorteile, indem ihre chemische
Struktur neu ist, deren photographischen Eigenschaften über-
legen sind, indem sie eine hohe Löslichkeit in organischen
Lösungsmitteln mit hohem Siedepunkt aufweisen, indem sie
bei Farbenentwicklung Farbbilder mit hervorragenden Spektral-
absorptionseigenschaften ergeben, deren Stabilität ausge-
zeichnet ist und die unter Lichteinwirkung in den unbelichte-
ten Bereichen nicht verbilben.

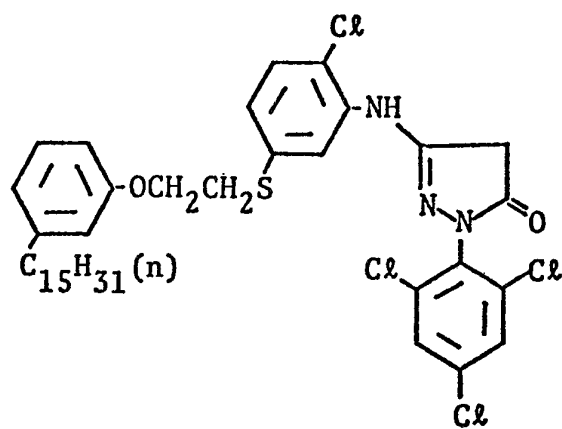
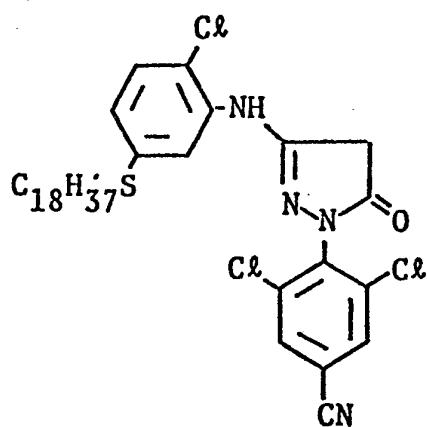
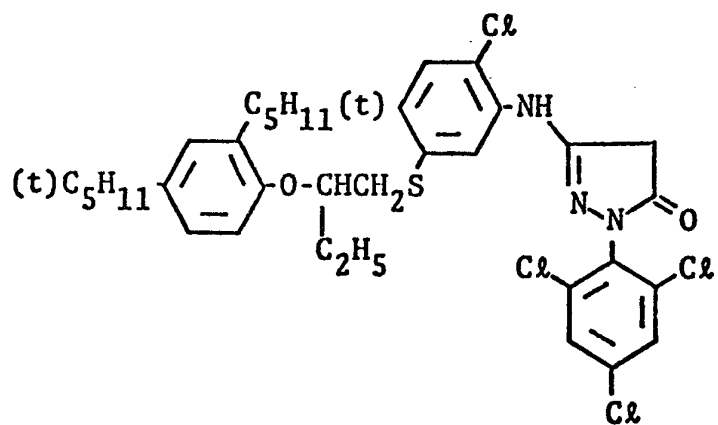
Im nachstehenden sind Strukturformeln von spezifischen
purpur-farbbildenden Kupplern der Formel I angeführt:

(1)(4)(2)(5)(3)(6)

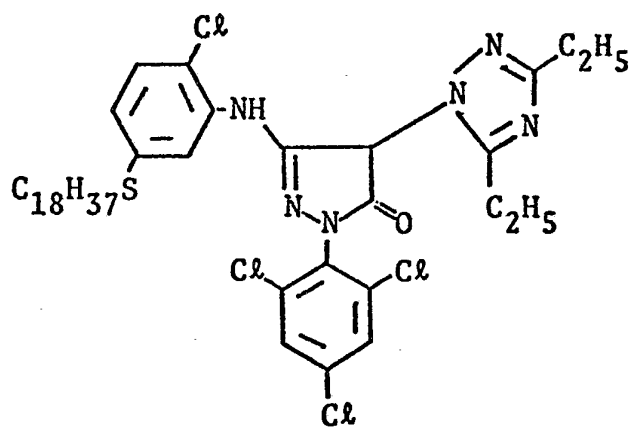
(7)(8)(9)

(10)(11)(12)

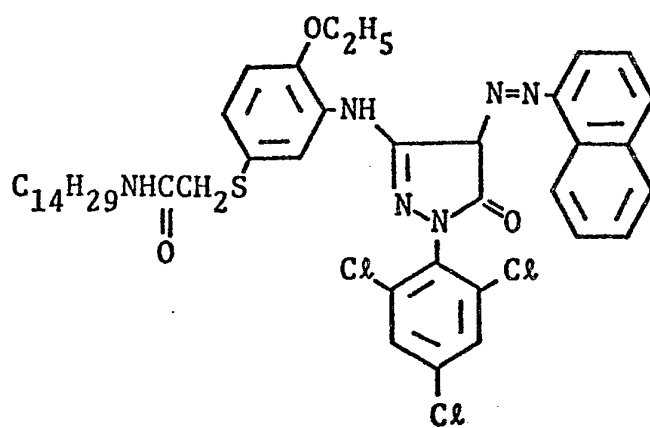
(13)(14)(15)

(16)(17)(18)

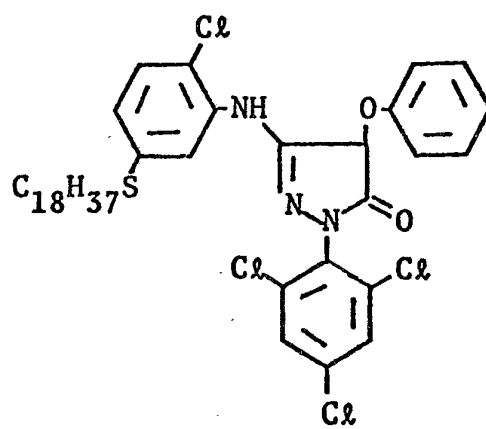
(19)

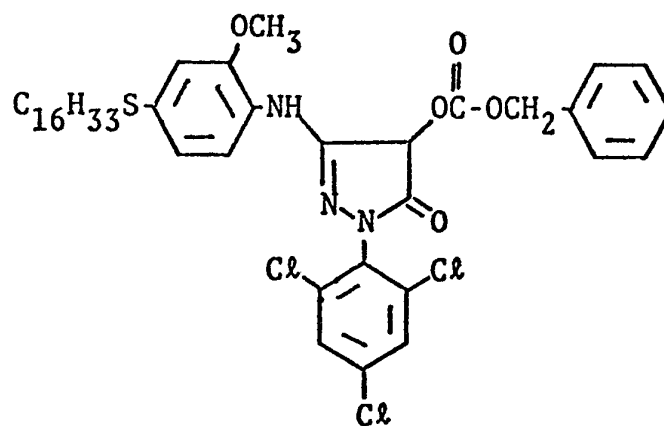
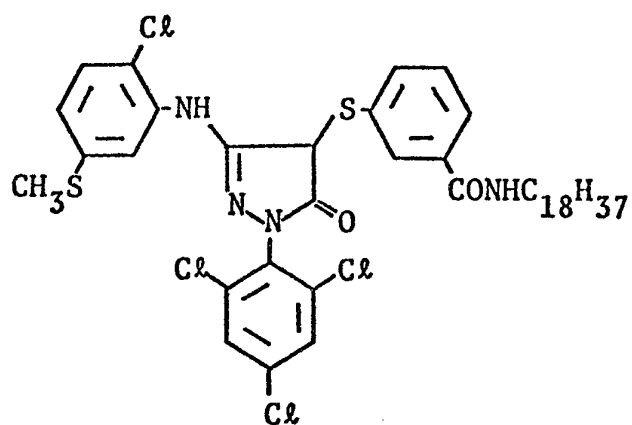
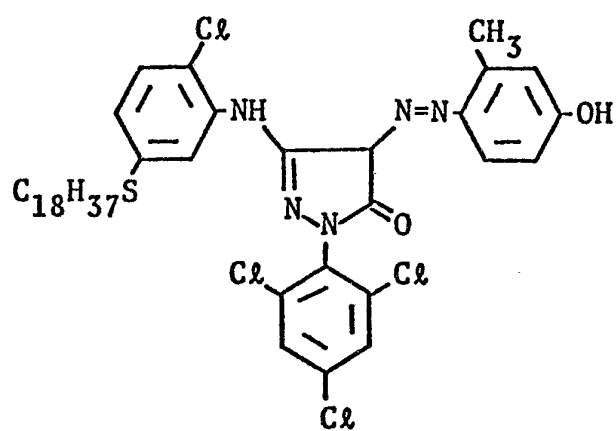


(20)

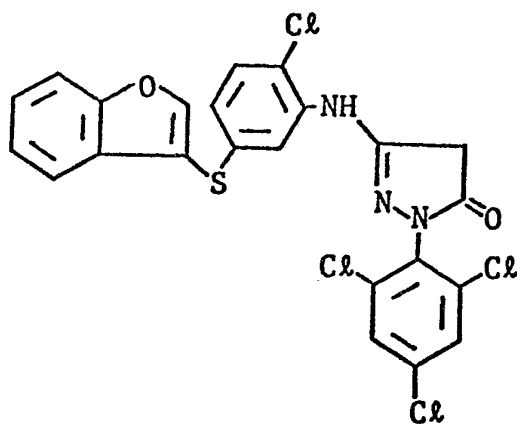


(21)

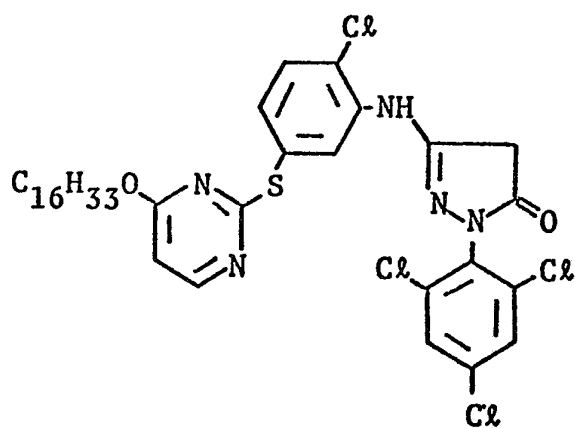


(22)(23)(24)

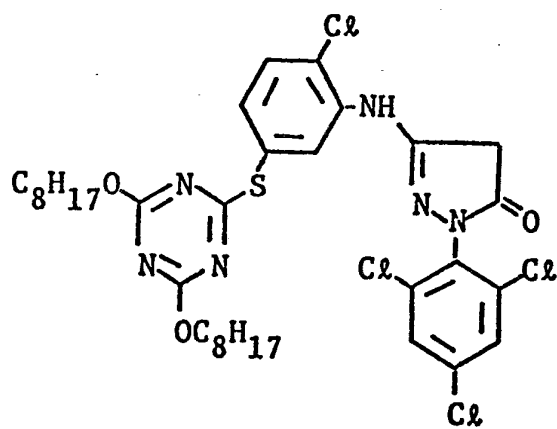
(25)

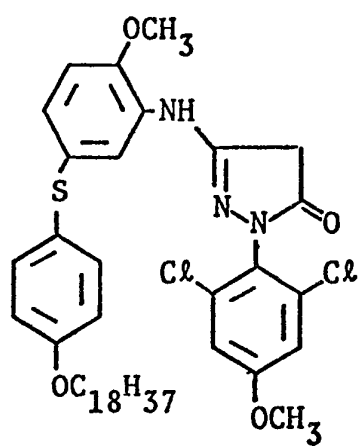
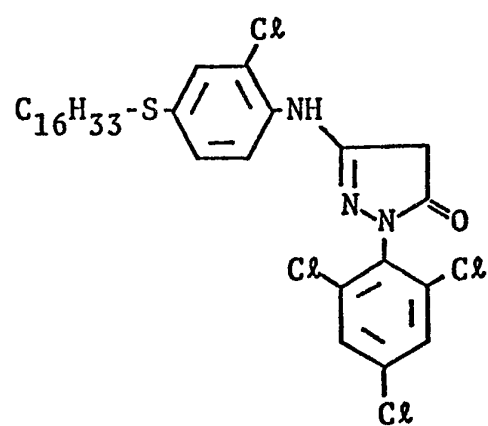
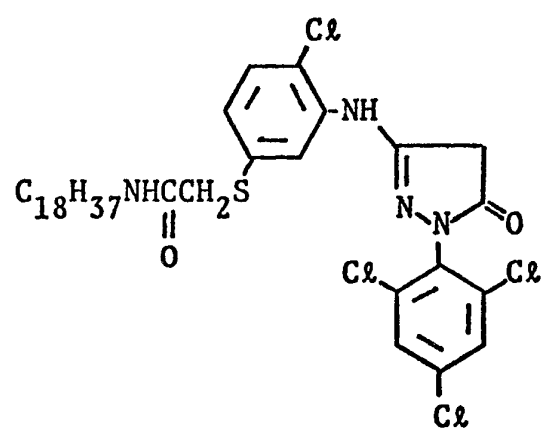


(26)



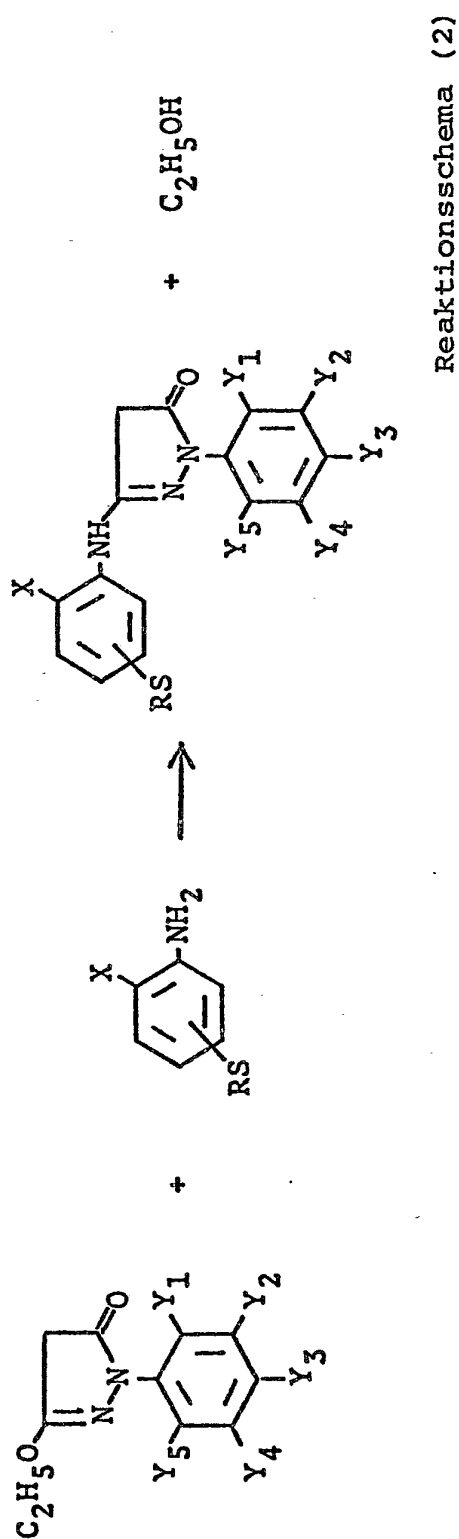
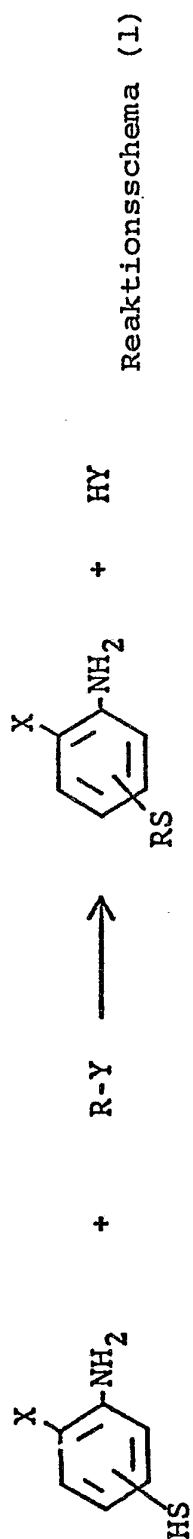
(27)



(28)(29)(30)

Verbindungen der Formel I sind im allgemeinen nach den nachstehenden

Reaktionsschemata erhältlich:



In den vorstehenden Formeln haben X, R und die mit Y₁, Y₂, Y₃, Y₄ und Y₅ substituierte Phenylgruppe die vorstehend angegebene Bedeutung und Y steht für ein Halogenatom.

Das im Reaktionsschema 1 als eines der Ausgangsmaterialien verwendete Anilinderivat kann auf zweckmässige Art hergestellt werden. Beispielsweise durch Reduktion von Arylsulfonylchlorid mit Zinkpulver in Gegenwart von Schwefelsäure konz. unter Erzielung eines Arylmercaptans, wie in «Organic Synthesis», Coll. Bd. I, S. 504 (1941) beschrieben; oder es kann auf gleiche Art ein nitrosubstituiertes Benzolsulfonylchlorid reduziert werden, wobei nicht nur die Sulfonylchloridgruppe, sondern auch die Nitrogruppe unter Bildung eines aminosubstituierten Thiophenols reduziert wird; oder nitrosubstituiertes Benzolsulfonylchlorid kann durch metallisches Zinn in Gegenwart von Salzsäure konz. reduziert werden, wie nachstehend in Beispiel 1 beschrieben. Einzelheiten der Synthese des Anilinderivats sind in den nachstehenden Beispielen angeführt. Die im Reaktionsschema 1 dargestellte Substitutionsreaktion kann durch Reaktion eines Anilinderivats mit einer Verbindung der Formel R-Y, beispielsweise Alkyl- oder Arylhalogenid oder einem heterocyclischen Halogenid, erfolgen. Derartige Verbindungen der Formel R-Y sind im Handel erhältlich. Falls R substituiert ist, können solche Verbindungen leicht hergestellt werden, wie in jedem Lehrbuch über organische Chemie beschrieben. Die Umsetzung kann, jeweils bezogen auf den normalen Mengenanteil des Anilinderivats mit der 1- bis 10fachen, vorzugsweise 1- bis 2fachen molaren Menge der Verbindung der Formel R-Y, in Gegenwart der 1- bis 10fachen, vorzugsweise 1- bis 2fachen molaren Menge eines Halogenwasserstoff entfernenden Mittels und eines Lösungsmittels in einem Temperaturbereich von 10–100 °C ausgeführt werden. Geeignete Halogenwasserstoff entfernende Mittel sind beispielsweise Basen, wie Natrium- und Kaliumhydroxid, Triäthylamin; Alkoxide von Alkalimetallen. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Alkohole; organische Carbonsäurelösungsmittel, wie Essigsäure; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform; aprotische polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid.

Die Reaktion nach dem Reaktionsschema 2 kann nach dem in der US-PS 3 615 506 beschriebenen Verfahren ausgeführt werden, d.h. durch Erhitzen von 3-Äthoxy-pyrazolon mit der 1- bis 2fachen molaren Menge Anilinderivat auf 50–200 °C, vorzugsweise 100–150 °C, in Gegenwart einer katalytischen Menge von 0,01–0,5 Äquivalenten einer Säure, wie Essigsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure. Die Reaktion kann ohne oder unter Verwendung eines Lösungsmittels, beispielsweise eines Kohlenwasserstofflösungsmittels, wie Toluol, Xylol; eines halogenierten Lösungsmittels, wie Äthylchlorid, Methyl-chloroform; eines Carbonsäure-Lösungsmittels, wie Ameisen-, Essig-, Propionsäure, wobei Carbonsäure-Lösungsmittel bevorzugt werden.

Nachstehend sind typische Beispiele für die Synthese von repräsentativen Verbindungen der Formel I angeführt. Falls nichts anderes angegeben ist, sind die Teil- (T), Prozent- und Verhältnisangaben gewichtsmässig.

Methode A

Synthese von 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-(2-chlor-5-tetradecylthioanilino)-5-pyrazolon [Kuppler (1)]
1. Synthese von 2-Chlor-5-mercaptoanilin

Einem Gemisch von 100 g zerhacktem Eis und 120 g Salzsäure konz. 35%ig wurden 120 g metallisches Zinn und danach 25,4 g 3-Nitro-4-chlorbenzolsulfonylchlorid zugesetzt. Das Gemisch wurde während 90 min gerührt und die Temperatur dabei auf 0 °C gehalten. Danach wurde die Temperatur des Gemischs auf 80–90 °C erhöht und das Gemisch unter Erhaltung des Temperaturbereichs während 2 h gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung

während einem Tag in der Kälte bei –5 bis 10 °C gelagert. Die gebildeten Kristalle wurden gesammelt und gründlich mit Wasser gewaschen. Im Waschwasser und Filtrat erneut gebildete Kristalle wurden ebenfalls gewonnen und mit den vorgängig erhaltenen Kristallen vereinigt, wobei 18 g Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 140–170 °C erhalten wurden.

2. Synthese von 2-Chlor-5-tetradecylthioanilin

6,5 g des in Stufe 1 erhaltenen Mercapto-Zwischenproduktes wurden in 100 ml Methanol gelöst, und der Lösung wurde tropfenweise eine Lösung von 3,6 g Kaliumhydroxid in 20 ml Methanol zugesetzt. Nach Rühren der Lösung während 30 min bei 20–30 °C wurden 9 g Tetradecylbromid zugesetzt, und das erhaltene Gemisch wurde bei Zimmertemperatur während 1 h gerührt. Dann wurden dem Gemisch 300 ml Äthylacetat und Wasser im Überschuss zugesetzt und ein Extraktionsschritt ausgeführt. Die Äthylacetatschicht wurde gründlich 3mal mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Hexan umkristallisiert, wobei 9,3 g weisse Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 60,5–61,5 °C erhalten wurden.

3. Synthese der Kuppler (I)

6,15 g 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-äthoxy-5-pyrazolon und 7,1 g des in Stufe 2 erhaltenen Anilinderivats wurden vermischt, und dem Gemisch wurde 0,5 ml Methansulfonsäure zugesetzt und das Gemisch dann unter Rühren auf 120–140 °C erhitzt, wobei sich die organischen Verbindungen lösten. Nach Rühren während 1 h wurden weitere 0,5 ml Methansulfonsäure zugesetzt und das Gemisch unter Rühren während 1 h auf der gleichen Temperatur gehalten. Nach Erreichen des maximalen Mengenanteils der erwünschten Verbindung wurde die Reaktion abgebrochen und das Reaktionsgemisch mit 50 ml Äthylacetat versetzt. Nach Abfiltrieren von farblosem unlöslichem Material wurde das Äthylacetat unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde aus einem volumemässig 5:1-Gemisch von Acetonitril und Äthylacetat umkristallisiert, wobei 3,5 g farblose Kristalle der erwünschten Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 64–66 °C erhalten wurden.

Elementaranalyse (C₂₉H₃₁N₃SOCl₄)

errechnet (%) C 56,40 H 6,06 N 6,80

gefunden (%) C 56,60 H 6,14 N 6,86

Methode B

Synthese von 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-(2-chlor-5-octadecylthioanilino)-5-pyrazolon [Kuppler (10)]

17 g nach dem in Methode A in den Verfahrensstufen 1 und 2 beschriebenen Vorgehen hergestellten 2-Chlor-5-octadecylthioanilin und 12 g 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-äthoxy-5-oxo-2-pyrazolin wurden vermischt, und das Gemisch wurde bei 130–140 °C geschmolzen. Der Schmelze wurde 2 ml Methansulfonsäure zugesetzt, und das Gemisch wurde bei unveränderter Temperatur unter vermindertem Druck während 4 h gerührt. Nach dem in Methode A beschriebenen weiteren Vorgehen wurden 11 g Kuppler (10) mit einem Schmelzpunkt von 78–79 °C erhalten.

Elementaranalyse (C₃₃H₄₅N₃SOCl₄)

errechnet (%) C 58,83 H 6,73 N 6,23

gefunden (%) C 58,81 H 6,66 N 6,07

Der beschriebene purpur-farbbildende Kuppler der Formel I zeigt sowohl hohe Kupplerwirkung wie auch genügende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, so dass unter Verwendung dieses Kupplers hergestelltes farbphotographisches Material gute photographische Eigenschaften aufweist, bei-

spielsweise gute Lichtempfindlichkeit und Gradation, wobei das photographische Material ausserdem leicht herstellbar ist. Des weiteren zeigt das erfindungsgemässe farbphotographische Material die Eigenschaften, dass ein durch dessen Farbentwicklung erhaltenes photographisches Farbbild nicht nur eine für Farbproduktion wirksame Spektralabsorption und genügende Lichteichtheit ausweist, sondern dass auch die Vergilbung von unbelichteten Bereichen nach der Entwicklung des Farbbildes selbst bei langer Lichteinwirkung auf ein Minimum herabgesetzt und das Ausbleichen der Färbung dieses Bildes deutlich vermindert ist.

Ausserdem ist das unter Verwendung des erfindungsgemässen Materials erzielte Purpur-Farbbild gegen die Einwirkung von Wärme und Feuchtigkeit beständig. Das Ausmass der Farbausgleichung unter Wärmeeinwirkung von Farbbildern, die unter Verwendung von 5-Pyrazolonen mit einer Acylamino- oder Ureidogruppe in 3-Stellung erhalten wurden, ist beträchtlich. Es wird angenommen, dass dies darauf beruhe, dass die gebildeten Farbstoffe unter Bildung eines farblosen Produktes mit dem rückständigen Kuppler reagieren. Zur Verhinderung der Farbausgleichung wurde bisher im allgemeinen eine Behandlung mit einer Formaldehyd oder dergleichen enthaltenden Stabilisierungslösung ausgeführt. Es ist ein Merkmal des erfindungsgemässen Materials, dass ohne jegliche derartige Stabilisierungsbehandlung eine genügende Echtheit der Farbbilder erzielt werden kann.

Für die Herstellung des erfindungsgemässen Materials kann der Silberhalogenid-Emulsionsschicht ein einzelner Kuppler der Formel I oder ein Gemisch von solchen Kupplern, oder ein Gemisch dieses Kupplers mit bekannten anderen purpurfarbbildenden Kupplern, zugesetzt werden. Zur Verstärkung der Farbproduktion des erfindungsgemässen Materials kann der Kuppler der Formel I ausserdem in der Silberhalogenid-Emulsionsschicht auch in Kombination mit einem Blau- oder Gelbkuppler unterschiedlicher Tönung eingesetzt werden, wie beispielsweise in der JP-OS 391/1965 beschrieben.

In der Silberhalogenid-Emulsionsschicht des erfindungsgemässen Materials kann der Kuppler der Formel I in Kombination mit bekannten offenkettigen Ketomethylenkupplern als gelb-farbbildenden Kupplern eingesetzt werden, von denen Benzoylacetonilid- und Pivaloylacetonilid-Verbindungen vorteilhaft sind. Geeignete gelb-farbbildende Kuppler sind beispielsweise beschrieben in den US-PS 2 875 057, 3 265 506, 3 408 194, 3 551 155, 3 582 322, 3 725 072, 3 891 445; DE-PS 1 547 868; DE-OS 2 213 461, 2 219 917, 2 261 361, 2 263 875, 2 414 006.

Phenol- und Naphthol-Verbindungen können beispielsweise als blau-farbbildende Kuppler eingesetzt werden. Geeignete derartige Kuppler sind beispielsweise beschrieben in den US-PS 2 369 929, 2 434 272, 2 474 293, 2 521 908, 2 895 826, 3 034 892, 3 311 476, 3 458 315, 3 476 563, 3 583 971, 3 591 383, 3 767 411; DE-OS 2 414 830, 2 454 329; JP-OS 59 838/73.

Auch die beispielsweise in den US-PS 3 476 560, 2 521 908, 3 034 892; JP-AS 2 016/69, 22 335/63, 11 304/67, 32 461/69; JP-OS 98 469/74, 118 029/75; DE-OS 2 418 959 beschriebenen Farbkuppler, wie auch die in den US-PS 3 227 554, 3 617 291, 3 701 783, 3 790 384, 3 632 345; DE-OS 2 414 006, 2 454 301, 2 454 3429; GB-PS 953 454, JP-OS 146 570/75 beschriebenen DIR-Kuppler können verwendet werden.

Das erfindungsgemässe Material kann auch eine andere Verbindung als ein DIR-Kuppler enthalten, die dazu befähigt ist, bei der Entwicklung einen Entwicklungsinhibitor freizusetzen, beispielsweise eine der in den US-PS 3 297 445, 3 379 529 und der DE-OS 2 417 914 beschriebenen Verbindungen.

Zwei oder mehrere der vorstehend beschriebenen zusätzlichen Kuppler können in derselben Emulsionsschicht oder der gleiche Kuppler kann in zwei oder mehreren unterschiedlichen Emulsionsschichten vorliegen.

Für die Einarbeitung der Kuppler in eine Silberhalogenid-Emulsionsschicht können bekannte Verfahren, beispielsweise dasjenige gemäss US-PS 2 322 027, zum Einsatz gelangen. Zweckmässig wird ein Kuppler in einem organischen Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt von 180 °C oder mehr, beispielsweise ein Alkylphthalat, wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat; ein Phosphorsäureester, wie Diphenyl-, Triphenyl-, Tricresyl-, Dioctylbutyl-phosphat; ein Zitronensäureester, wie Tributylacetylcitrat; ein Benzoesäureester, wie Octylbenzoat; ein Alkylamid, wie Diäthyllaurylamid; oder einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von 30–150 °C, beispielsweise ein Niederalkylacetat, wie Äthyl-, Butylacetat; Äthylpropionat; sek.-Butylalkohol; Methyl-isobutylketon; β -Äthoxyäthyl-acetat; Methylcellosolve-acetat, gelöst und die erhaltene Lösung dann in einem hydrophilen Kolloid dispergiert. Die vorstehend beschriebenen organischen Lösungsmittel mit hohen und niedrigen Siedepunkten können gewünschtenfalls gemischt werden.

Falls die Kuppler eine Säuregruppe, beispielsweise eine Carbon- oder Sulfonsäuregruppe, aufweisen, können sie einem hydrophilen Kolloid in Form einer alkalischen wässrigen Lösung zugesetzt werden.

Die Kuppler, einschliesslich der beschriebenen purpurfarbbildenden Kuppler der Formel I, werden im allgemeinen in einer Konzentration von 2×10^{-3} bis 2×10^{-1} Mol, vorzugsweise 1×10^{-2} bis 5×10^{-1} Mol, pro Mol Silber in der Silberhalogenid-Emulsionsschicht, eingesetzt.

Die photographische Silberhalogenid-Emulsion, welche den beschriebenen Kuppler der Formel I enthält, kann auf konventionelles photographisches Trägermaterial, beispielsweise eine Trägerfolie, Barytpapier, harzbeschichtetes Papier, aufgetragen und dabei eine Anzahl verschiedener lichtempfindlicher photographischer Materialien, wie Positiv-Farbfilm, Negativ-Farbfilm, Umkehr-Farbfilm, Farbphotographie-Kopierpapier, hergestellt werden.

Für die Herstellung der lichtempfindlichen Silberhalogenid-Emulsion können beliebige Silberhalogenide, wie Silberchlorid, -bromid, -jodid, -chlorbromid, -chlorjodid, -chlorbromjodid, verwendet werden. Diese Emulsion kann gewünschtenfalls die in Gelatine vorhandenen natürlichen Sensibilisierungsmittel, Schwefel-Sensibilisierungsmittel, Edelmetallsalz- wie auch Reduktions-Sensibilisierungsmittel, und ausserdem zur Verleihung einer zweckentsprechenden Farbempfindlichkeit optische Sensibilisierungsmittel enthalten. Ausserdem kann die Emulsion die konventionellen photographischen Hilfsmittel, wie Verschleierungsverhinderer, Stabilisatoren, Strahlungsschutzfarbstoffe, Beschichtungshilfsmittel, Polymere, Gelatine-Plastifizierungsmittel, Härter, enthalten.

Im erfindungsgemässen Material sind zur Verbesserung der Stabilität von damit hergestellten Farbphotographien zusammen mit dem beschriebenen Kuppler der Formel I vorteilhaft p-substituierte Phenolderivate vorhanden. Spezifische derartige Verbindungen, die sich für das erfindungsgemässe Material besonders eignen, sind beispielsweise Hydrochinonderivate, wie in den US-PS 2 360 290, 2 418 613, 2 675 314, 2 701 197, 2 704 713, 2 728 659, 2 732 300, 2 735 765, 2 710 801, 2 816 028 beschrieben; Gallussäure-Derivate, wie in den US-PS 3 457 079, 3 069 262 und JP-AS 13496/68 beschrieben; p-Alkoxyphenole, wie in der US-PS 2 735 765 und JP-OS 4738/72 beschrieben; p-Oxyphenolderivate, beispielsweise Chroman-, Spirochroman- und Tocopherol-Derivate, wie in den US-PS 3 432 300, 3 573 050, 3 574 627, JP-AS 20977/74 und JP-OS 35633/77, 147434/77, 152225/77

beschrieben; 2,2'-Methylen-bisphenolderivate, wie in der US-PS 3 700 455 beschrieben; p-Alkylphenolderivate, wie in der US-PS 3 700 455 beschrieben.

Die den beschriebenen Kuppler der Formel I enthaltende Silberhalogenid-Emulsionsschicht des erfindungsgemässen Materials ist beispielsweise eine hydrophile Kolloidschicht, insbesondere eine Gelatineschicht, und kann unter Einsatz einer Anzahl verschiedener Vernetzungsmittel gehärtet werden. In den meisten Fällen können hierfür beispielsweise anorganische Verbindungen, wie Chrom- oder Zirkonsalze; Mucochlorsäure; Aldehyd-Vernetzungsmittel, wie 2-Phenoxy-3-chlormaleinsäureanhydrid, das in der JP-AS 1872/71 beschrieben ist, mit Vorteil verwendet werden. Für die Härtung besonders nützlich sind Vernetzungsmittel vom nicht-Aldehydtyp, wie die in der JP-AS 7133/59 beschriebenen Polyeoxyverbindungen; Poly-(1-aziridinylierte)-Verbindungen, wie in der JP-AS 8790/62 beschrieben; und auch aktive Halogenverbindungen, wie in den US-PS 3 362 827 und 3 325 287 beschrieben.

Das erfindungsgemässe Material kann nach konventionellen Behandlungsmethoden verarbeitet werden. Nach bildmässiger Belichtung kann das Material durch Behandlung mit einem ein p-Phenylendiamin-Entwicklungsmittel enthaltenden Entwickler entwickelt und danach gebleicht und fixiert werden, wobei ein Farbbild mit hervorragenden Spektralabsorptionseigenschaften und ausgezeichneter Transparenz erhalten wird.

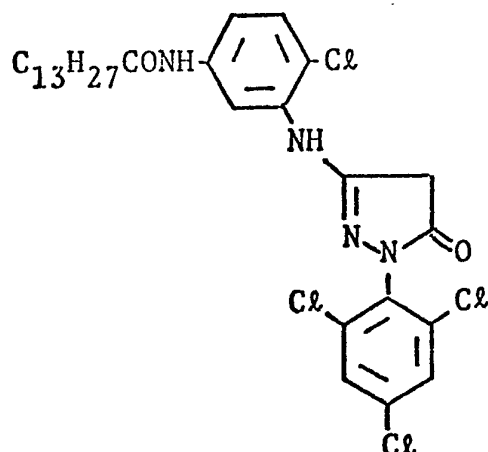
Für die Entwicklung des erfindungsmässen Materials geeignete Entwickler sind beispielsweise 4-(N,N-Diäthylamino)-anilin, 4-(N-Äthyl-N-β-methansulfonamidoäthyl)-amino-2-methylanilin, 4-(N-Äthyl-N-β-hydroxyäthyl)-amino-2-methylanilin, 4-N,N-Diäthylamino-2-methylanilin.

Gute Resultate werden mit dem erfindungsgemässen Material erhalten und durch eine Farbentwicklungsbehandlung, die beispielsweise eine Halogenierungsbleiche des durch Farbentwicklung entwickelten Silbers und anschließende erneute Farbentwicklung zur Erhöhung der gebildeten Farbstoffmenge umfasst, wie in den US-PS 2 439 901, 2 634 822, 2 814 565, 3 372 028, 2 439 901, 2 623 822, 2 814 565, 3 372 028 beschrieben, oder nach einer Methode, welche Herabsetzung des im Material enthaltenen Mengenanteils Silberhalogenid unter Einsatz einer Farb-Intensivierung umfasst, wie in den US-PS 3 674 490, JP-OS 9728/73 und 128327/74 beschrieben.

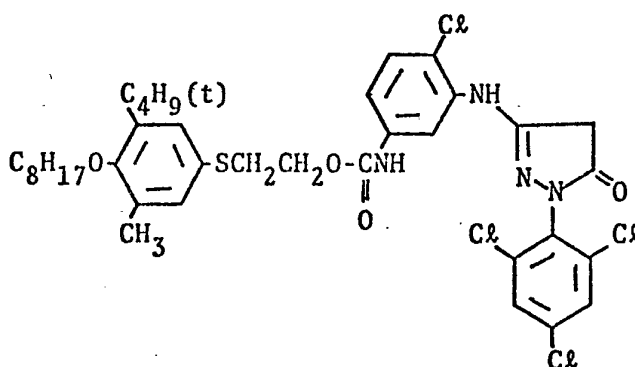
Das erfindungsgemässe Material kann gewünschensfalls auch weitere Schichten aufweisen, beispielsweise Zwischenschichten, eine Antihaloschicht, eine Schutzschicht, eine Gelbfilterschicht, eine Rückschicht, eine Polymer-Grundschicht, eine Schicht zur Verhinderung von Entwicklerflecken, die zusätzlich zu einer oder mehreren Silberhalogenid-Emulsionsschicht(en) auf der Vorder- oder Rückseite des Trägers angeordnet sein können. Silberhalogenid-Emulsionsschichten für die Farbphotographie umfassen eine rot empfindliche, eine grümpfindliche und eine blauempfindliche Schicht, deren Reihenfolge unbeschränkt ist und von denen jede in zwei oder mehrere Schichten aufgeteilt werden kann.

Die durch die Verwendung des beschriebenen Kupplers der Formel I im erfindungsgemässen Material erzielbaren Eigenschaften sind nachstehend unter Bezugnahme auf spezifische Beispiele eingehend erläutert. Für Vergleichszwecke wurden die nachstehend angeführten Purpurkuppler eingesetzt, die in der Struktur den beschriebenen Kupplern der Formel I ähnlich sind.

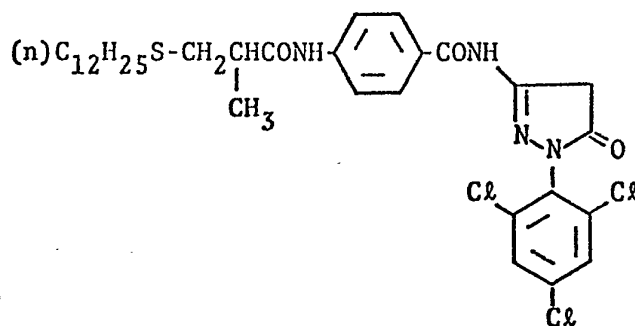
Vergleichskuppler (A)



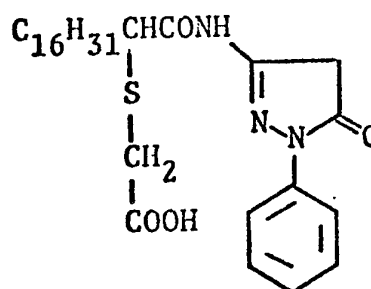
Vergleichskuppler (B)



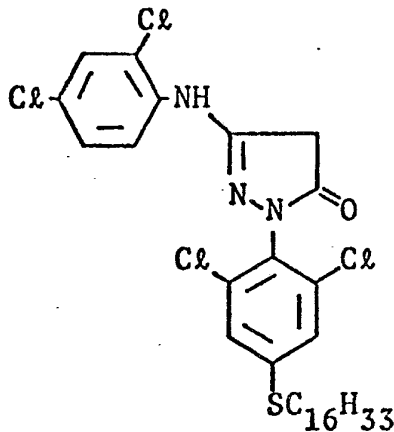
Vergleichskuppler (C)



Vergleichskuppler (D)



Vergleichskuppler (E)



Mit den vorstehenden Vergleichskupplern (A–E) und den vorstehend angeführten Kupplern (1) und (30) der Formel I wurden die Spektralabsorptionseigenschaften des durch die Oxidations-Kupplungsreaktion 4-[N-Äthyl-N-(β-methansulfonamidoäthyl)]-amino-2-methylanilin gebildeten Azomethin-farbstoffs in Äthylacetat ermittelt und verglichen.

Von den erhaltenen Spektralabsorptionskurven wurde die Farbdichte der Hauptwellenlänge auf 1,00 eingestellt, und es wurden die Dichte einer zweiten, im Blaulichtbereich auftretenden Absorption, die Dichte der Hauptwellenlänge bei einer längeren Wellenlänge von 60 mμ und die Breite der Wellenlänge, bei welcher die Farbdichte 0,50 betrug, bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I

	Spitze der Hauptwellenlänge nm	Farbdichte der zweiten Absorption	Farbdichte bei 60 mμ bei einer längeren Wellenlänge	Breite der Wellenlänge bei einer Farbdichte von 0,5, nm
Kuppler (1)	528	0,123	0,128	68
Kuppler (30)	528	0,126	0,126	67
Vergleichskuppler (A)	529	0,141	0,134	67
Vergleichskuppler (B)	529	0,140	0,133	68
Vergleichskuppler (C)	530	0,158	0,165	75
Vergleichskuppler (D)	525	0,205	0,170	80
Vergleichskuppler (E)	531	0,139	0,130	68

Das mit dem erfindungsgemässen Material erhaltene Farbbild ist im Endbereich der langen Wellenlänge scharf abgeschnitten, und die unerwünschte zweite Absorption ist minimal. Ausserdem ist die Stellung der Hauptwellenlänge für die bevorzugte Farbproduktion zweckentsprechend. Ohne sich festlegen zu wollen, wird angenommen, dass dies auf der Anwesenheit eines Chloratoms in 2-Stellung und einer Sulfidbindung in 4- oder 5-Stellung des Anilins des im erfindungsgemässen Material erhaltenen Kupplers der Formel I beruhe.

Die Eigenschaften der im erfindungsgemässen Material enthaltenen Kuppler der Formel I sind in den nachstehenden Beispielen weiter erläutert.

Beispiel I

Eine durch Lösen von 3,7 g des vorstehend angeführten Kupplers (1), 4,0 ml Tricresylphosphat und 12 ml Äthylacetat bei 60 °C erhaltene Lösung wurde zu 40 ml einer wässrigen Lösung von 60 °C, enthaltend 4 g Gelatine und 0,1 g Natriumdodecylbenzolsulfonat, gegeben. Das Lösungsmittel wurde zur Herstellung einer Kupplerdispersion mit einem Homogenisator gerührt. Die erhaltene Kupplerdispersion wurde mit 100 g einer grünempfindlichen photographischen Emulsion, enthaltend $4,70 \times 10^{-2}$ Mol Silber-Chlorbromid (50 Mol-% Silberchlorid) und 9 g Gelatine, vermischt, und der Mischung wurden 5 ml einer 3%igen Lösung von Triäthylphosphoramid in Aceton als Härtungsmittel zugesetzt. Nach Einstellung des pH-Wertes auf 7,0 wurde das polyäthylenbeschichtete Papierblatt in einer Schichtdicke von 3,4 μm mit der Dispersion beschichtet. Die hier und nachstehend angeführten Schichtdicken beziehen sich alle auf die Dicke der Schicht im getrockneten Zustand. Danach wurde die Beschichtung unter Verwendung einer 2%igen wässrigen Gelatinelösung zur Herstellung eines Farbphoto-Kopierpapiers in einer Schichtdicke von 1 μm überschichtet. Das erhaltene Papier wurde als Muster (H) bezeichnet.

Auf ähnliche Art wurden Farbphoto-Kopierpapiere mit den Ausnahmen hergestellt, dass anstelle des Kupplers (1) je der Kuppler (16) bzw. (30) und in Vergleichsversuchen die Vergleichskuppler (A), (B), (C) bzw. (E) eingesetzt wurden. Die unter Verwendung der Kuppler (16) bzw. (30) hergestellten Papiere wurden als Muster (I) bzw. (J) und die unter Verwendung der Vergleichskuppler (A), (B), (C) bzw. (E) hergestellten Vergleichspapiere wurden als Muster (K), (L), (M) bzw. (N) bezeichnet.

Sämtliche Papiermuster wurden unter Verwendung eines Stufenkeils mit Grünlicht belichtet und der nachstehenden Entwicklungsbehandlung bei einer Temperatur der Behandlungsbäder in jeder einzelnen Behandlungsstufe von 30 °C unterzogen.

Behandlungsstufe	Behandlungsdauer min
1. Farbentwicklung	4
2. Bleichung/Fixierung	2
3. Wasserspülung	2
4. Stabilisierung	2

Die verwendeten Behandlungsbäder waren folgendermassen zusammengesetzt:

Farbentwickler	
Natrium-metaborat	25 g
Natriumsulfit	2 g
Hydroxylamin (Sulfat)	2 g
Kaliumbromid	0,5 g
6-Nitrobenzimidazol (Nitrat)	0,02 g
Natriumhydroxid	4 g
Benzylalkohol	15,8 ml
Diäthylenglykol	20 ml
4-(N-Äthyl-N-β-methansulfonamidoäthyl)-amino-2-methylanilin Sesquisulfat	8 g
Wasser auf	1 Liter
Bleichungs-/Fixierungsbad	
Ferrisalz von Äthylendiamintetraacetat	45 g
Ammonium-thiocyanat	10 g
Natriumsulfit	10 g
Ammonium-thiosulfat, 60%ige wässrige Lösung	100 ml

Tetranatrium-äthylendiamintetraacetat	5 g
Wasser auf	1 Liter
Stabilisierungsbad (a)	
Weinsäure	10 g
Zinksulfat	10 g
Natrium-metaborat	20 g
Wasser auf	1 Liter

An den erhaltenen Mustern wurde die Dichte der Vergilbung in den unbelichteten Bereichen durch Messung von deren Reflexionsdichte mit einem mit einem Blaufilter ausgestatteten Densitormeter bestimmt. Danach wurde die Muster während 2 Wochen unter einer Fluoreszenzlampe einer Lichtstärke von etwa 28000 lx gelagert und danach die Zunahme der Vergilbung erneut bestimmt wie vorstehend angegeben. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 20

Muster Nr.	Kuppler	Dichte der Vergilbung in unbelichteten Bereichen vor der Bestrahlung	nach der Bestrahlung
(H)	Kuppler (1)	0,01	0,008
(I)	Kuppler (16)	0,01	0,09
(J)	Kuppler (30)	≤ 0,01	0,06
(K)	Vergleichskuppler (A)	0,02	0,12
(L)	Vergleichskuppler (B)	0,03	0,18
(M)	Vergleichskuppler (C)	0,02	0,15
(N)	Vergleichskuppler (E)	0,02	0,13

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass die mit dem erfindungsgemässen, den Kuppler der Formel I enthaltenden Material gegenüber den Vergleichsmustern eine wesentlich verminderte Zunahme der Vergilbung der unbelichteten Flächenbereiche nach der Lagerung unter Lichteinwirkung aufweisen.

Beispiel 2

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde ein polyäthylenbeschichtetes Papierblatt mit einer blauempfindlichen Silber-chlorbromid-Emulsion (20 Mol-% Silberchlorid), enthaltend α -Pivaloyl- α -(5,5-dimethyl-3-hydantoinyl)-2-chlor-5-[α -(2,4-di-tert.-amylphenoxy)-butyramido]acetanilid in einer Schichtdicke von 3 μ m und darüber mit Gelatine in einer Schichtdicke von 1,5 μ m beschichtet.

Eine durch Lösen von 3,7 g Kuppler (I), 0,3 g 2,5-Di-tert.-octyl-hydrochinon, 0,4 g 6,6'-Dihydroxy-7,7'-dimethoxy-4,4,4'-tetramethyl-bis-2,2'-spirochroman, 4 ml Tricresylphosphat und 12 ml Äthylacetat bei 60 °C erhaltene Lösung wurde mit 40 ml einer wässrigen, 4 g Gelatine und 0,1 g Natrium-dodecylbenzolsulfonat enthaltenden Lösung von 60 °C versetzt. Das Lösungsgemisch wurde zur Herstellung einer Kupplerdispersion mit einem Homogenisator gerührt. Die erhaltene Kupplerdispersion wurde mit 100 g einer grünempfindlichen photographischen Emulsion, enthaltend $4,70 \times 10^{-2}$ Mol Silber-chlorbromid (50 Mol-% Silberchlorid) und 9 g Gelatine vermischt und mit 50 ml einer 3%igen Lösung von Triäthylenphosphoramid in Aceton als Härter versetzt. Nach Einstellung des pH-Wertes auf 7,0 wurde diese Dispersion auf die vorstehend beschriebene zweite Schicht aus Gelatine in einer Schichtdicke von 3,4 μ m aufgetragen. Auf die erhaltene Schicht wurde eine Gelatineemulsion, enthaltend 2-(5-Chlorbenzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-tert.-butylphenol und 2-(Benzotriazol-2-yl)-4-tert.-butylphenol in einer Schichtdicke von 1,5 μ m als vierte Schicht aufgetragen. Auf diese Schicht wurde eine rotempfindliche Emulsion, enthaltend 2-[α -(2,4-Di-tert.-amylphenoxy)-butyramido]-4,6-dichlor-

5-methylphenol in einer Schichtdicke von 2,5 μ m als fünfte Schicht aufgetragen und diese mit einer Deckschicht aus Gelatine in einer Schichtdicke von 1 μ m überdeckt. Das solchermaßen erhaltene Farbphoto-Kopierpapier wurde als Muster 5 (O) bezeichnet.

Auf ähnliche Art wurden Farbphoto-Kopierpapier mit den Ausnahmen hergestellt, dass anstelle des Kupplers (I) Kuppler (16) bzw. (30) und in Vergleichsversuchen Vergleichskuppler (A), (B), (C), (D) bzw. (E) eingesetzt wurden. Das unter Verwendung des Vergleichskupplers (D) hergestellte Papiermuster war jedoch kein gutes Farbphoto-Kopierpapier, da die den Kuppler enthaltende Emulsionsschicht aufgrund der schlechten Löslichkeit des Vergleichskupplers (D) nicht gleichmässig beschichtet war.

Die unter Verwendung der Kuppler (16) bzw. (30) hergestellten erfindungsgemässen Kopierpapiere wurden als Muster (P) bzw. (Q) und die mit den Vergleichskupplern (A), (B), (C), (D) bzw. (E) hergestellten Vergleichspapiere wurden als Muster (R), (S), (T), (U) bzw. (V) bezeichnet.

Alle Papiermuster wurden wie in Beispiel 1 beschrieben unter Verwendung eines Stufenkeils mit Grünlicht belichtet und entwickelt. Für Abschnitte der Muster (O), (Q) und (T) wurde zusätzlich zu dem in Beispiel 1 verwendeten Stabilisierungsbad (a) je ein Versuch unter Verwendung des Stabilisierungsbades (b) der nachstehenden Zusammensetzung ausgeführt.

Stabilisierungsbad (b)	
Weinsäure	10 g
Zinksulfat	10 g
Natrium-metaborat	20 g
Formaldehyd, 40%ige wässrige Lösung	10 ml
Wasser auf	1 Liter

Jedes dieser Muster wurde der vorstehend beschriebenen Entwicklungsbehandlung unterzogen. Die dabei erhaltenen Farbbilder wurden während 2 Wochen unter einer Fluoreszenzlampe einer Lichtstärke von ungefähr 28000 lx gelagert und danach die prozentuale Verminderung der Farbdichte, bezogen auf eine Ausgangsfarbdichte des Purpurfarbbildes von 1,0 vor der Lagerung unter Bestrahlung, gemessen. Die jeweils verwendeten Kuppler und die dabei mit den unter Verwendung des Stabilisierungsbades (a) stabilisierten Mustern erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3
Lichteinheit des Farbbildes

Muster	verwendeter Kuppler	Abnahme der Farbdichte %
(O)	Kuppler (I)	11
(P)	Kuppler (16)	12
(Q)	Kuppler (30)	8
(R)	Vergleichskuppler (A)	21
(S)	Vergleichskuppler (B)	45
(T)	Vergleichskuppler (C)	35
(U)	Vergleichskuppler (D)	55
(V)	Vergleichskuppler (E)	19

Danach wurden von allen Mustern die Muster (O), (Q) und (T) während 4 h bei 120 °C und anschliessend bei 60 °C und 75% rel. Feuchtigkeit während 3 Wochen gelagert und dann erneut die prozentuale Abnahme der Farbdichte, bezogen auf unterschiedliche Ausgangsfarbdichten von 0,5 bzw. 1,0, gemessen. Für diese Versuchsreihe gelangten sowohl Muster zum Einsatz, die unter Verwendung des Stabilisierungsbades (a) wie auch solche, die unter Verwendung des Stabilisie-

rungsbades (b) stabilisiert worden waren, zum Einsatz. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4
Wärme- und Feuchtigkeitsbeständigkeit des Farbbildes

Muster	verwendeter Kuppler	Stabilisierungsbad	Abnahme d. Farbdichte, %			
			120 °C, 4 h	60 °C, 75% rel. F, 3 Wochen	Ausgangsfarbdichte	
			0,5	1,0	0,5	1,0
(O)	Kuppler (1)	(a)	6	4	10	9
		(b)	6	4	9	9
(Q)	Kuppler (30)	(a)	7	5	10	8
		(b)	6	4	9	6
(T)	Vergleichskuppler (C)	(a)	42	37	65	37
		(b)	16	10	21	13

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, dass die im erfindungsgemässen Material enthaltenen Kuppler der Formel I Farbbilder ergeben, die äusserst lichtecht und ausserdem ohne die Notwendigkeit einer Stabilisierung mit Formaldehyd enthaltendem Stabilisierungsbad genügend wärme- und feuchtigkeitsbeständig sind.

Des weiteren wurden unbelichtete Abschnitte dieser Muster bildmässig durch einen Negativfarbfilm belichtet und danach zur Bildung von Farbphotographien wie vorstehend beschrieben entwickelt. Die Rotbereiche des auf dem erfindungsgemässen Muster (O) erhaltenen farbphotographischen Bildes waren im Vergleich mit den Bildern auf den Vergleichsmustern (T) und (U) weniger dunkel und schärfer.