

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **79102564.6**

51 Int. Cl.³: **G 03 C 7/30**

22 Anmeldetag: **20.07.79**

30 Priorität: **01.08.78 DE 2833655**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.02.80 Patentblatt 80/3

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert Aktiengesellschaft**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Häseler, Helmut**
Fichtestrasse 80
D-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: **Meckl, Heinz, Dr.**
Am Katterbach 54
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

72 Erfinder: **Lohmer, Karl, Dr.**
Oskar-Schlemmer-Strasse 18
D-5090 Leverkusen(DE)

72 Erfinder: **Pelz, Willibald, Dr.**
Mevissenstrasse 16-134
D-5000 Köln 1(DE)

54 **Farbfotografisches Entwicklungsverfahren.**

67 Mit einem farbfotografischen Material, das mehrere unterschiedlich spektral sensibilisierte Silberhalogenid-emulsionsschichten und diesem zugeordnete Kuppler enthält, wobei ein hydrophober Blaugrünkuppler unter Verwendung eines hydrophoben Kupplerlösungsmittels und ein hydrophiler Gelbkuppler ohne Verwendung eines Kupplerlösungsmittels in die jeweilige Schicht eingebracht wurde, können Farbbilder mit guter Tropenbeständigkeit des Blaugrünbildes und guter Lichtechtheit des Gelbbildes erhalten werden, wenn ein Farentwicklergemisch verwendet wird, das eine hydrophile und eine hydrophobe Farentwicklerverbindung enthält.

EP 0 007 593 A1

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Hs/RBg

Farbfotografisches Entwicklungsverfahren

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Entwicklungs-
verfahren, bei dem ein farbfotografisches Material, das
einen hydrophoben Blaugrünkuppler und einen hydrophilen
Gelbkuppler enthält, mit einem Gemisch eines hydrophoben
5 und eines hydrophilen Farentwicklers entwickelt wird.

Es ist bekannt, farbfotografische Bilder durch chromogene
Entwicklung herzustellen, d. h. dadurch, daß man bildmäßig
belichtete Silberhalogenidemulsionsschichten in Gegenwart
geeigneter Farbkuppler mittels geeigneter farbbildender
10 Entwicklersubstanzen - sogenannter Farentwickler - ent-
wickelt, wobei das in Übereinstimmung mit dem Silberbild
entstehende Oxidationsprodukt der Entwicklersubstanzen mit
dem Farbkuppler unter Bildung eines Farbstoffbildes rea-
giert. Als Farentwickler werden gewöhnlich aromatische,
15 primäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen, insbeson-
dere solche vom p-Phenylendiamintyp, verwendet.

AG 1601

An die Farbkuppler sowie an die daraus durch chromogene Entwicklung erhaltenen Farbstoffe werden in der Praxis eine Reihe von Forderungen gestellt. So soll die Kupplungsgeschwindigkeit der Farbkuppler mit dem Oxidations-

5 produkt des Farmentwicklers möglichst groß sein. Die Farbkuppler sowie die daraus erhaltenen Farbstoffe müssen hinreichend stabil sein gegenüber Licht, erhöhter Temperatur und Feuchtigkeit.

10 Dies gilt in besonderem Maße für farbfotografische Kopiermaterialien, wie fotografische Colorpapiere, da die hieraus hergestellten Farbbilder beim Endverbraucher vielfach längere Zeit der Einwirkung von Licht sowie gegebenenfalls erhöhter Temperatur und Raumfeuchtigkeit ausgesetzt bleiben.

15 Es hat sich herausgestellt, daß in der Regel die durch chromogene Entwicklung erzeugten blaugrünen Farbstoffe mangelhafte Beständigkeit gegenüber Lichteinwirkung zeigen, wenn die zugrundeliegenden Blaugrünkuppler zur Klasse der Naphtholderivate gehören. Demgegenüber sind

20 Farbstoffe aus Blaugrünkupplern auf Phenolbasis ausreichend lichtbeständig. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die aus diesen Kupplern gebildeten Farbstoffe in der Regel besonders anfällig sind gegenüber Tropenbedingungen, wenn die Kuppler wasser- oder alkalilöslich sind und in-

25 folgedessen ohne Verwendung von hydrophoben Kupplerlösungsmitteln, sogenannten Ölbildnern, in die Gießlösungen für die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht oder eine hierzu benachbarte, nicht-lichtempfindliche Bindemittelschicht eingearbeitet worden sind. Man be-

- 3 -

obachtet dann bei Lagerung unter Tropenbedingungen vielfach einen mehr oder weniger starken Rückgang der ursprünglichen maximalen Blaugrünfarbdichte. Etwas günstiger in dieser Hinsicht verhalten sich die Blaugrünfarbstoffe,
5 wenn zur Einarbeitung der zugrundeliegenden Farbkuppler die erwähnten hydrophoben Ölbildner verwendet werden.

Bekanntlich werden insbesondere die hydrophoben Kuppler aus organischen Lösungen zweckmäßigerweise in Gegenwart von hochsiedenden, mit
10 Wasser nicht oder nur in geringem Umfang mischbaren Lösungsmitteln in die Gießlösung für die fotografischen Schichten eingearbeitet. Hierbei wird ein Emulgat feiner Tröpfchen einer Lösung des Kupplers in dem öligen Kuppler-
15 lösungsmittel erhalten, in dem der Kuppler gleichsam durch eine ölige Hülle geschützt in dem hydrophilen Bindemittel verteilt vorliegt.

Um aus einem hydrophoben in dieser Weise emulgierten Blaugrünkuppler bei der Entwicklung eine möglichst hohe Farbdichte zu erzielen, ist es unumgänglich, eine Farbtwicklerverbindung zu verwenden, die zumindest in der oxidierten Form leicht in die hydrophoben Öltröpfchen einzudringen
20 vermag. Hydrophobe Farbtwicklerverbindungen sind hierzu besonders geeignet. Um aber bei Verwendung hydrophober Farbtwicklerverbindungen auch in den anderen farbkupplerhaltigen Schichten ausreichende Farbdichte zu erzielen, sollten auch hier die entsprechenden Farbkuppler in hydrophober Form einemulgiert sein. Die hydrophoben oder in
25 hydrophob emulgierter Form vorliegenden Gelbkuppler zeigen nun vielfach den Nachteil, daß die Farbstoffbildung bei der Entwicklung langsamer abläuft als bei einem hydrophilen

- 4 -

Gelbkuppler mit hydrophiler Entwicklersubstanz, zumal dann, wenn die gelb entwickelnde Schicht an unterster Stelle des Schichtpakets liegt. In dieser Hinsicht sind ihnen hydrophile Gelbkuppler überlegen, die aber mit den hydrophoben Farbenentwicklersubstanzen nicht die erwünschte hohe Farbdichte ergeben und vielfach Farbstoffe bilden, deren Lichtechtheit unbefriedigend ist.

Die Verwendung von in hydrophober Form einemulgierten Farbkupplern neben wasser- bzw. alkalilöslichen Farbkupplern im gleichen Material, gegebenenfalls sogar in der gleichen Schicht, ist an sich bekannt (z. B. DE-OS 1 962 606, DE-AS 1 547 816, GB-PS 1 107 453, US-PS 3 515 557). Man macht hiervon beispielsweise Gebrauch, um verschiedene Farbkuppler in ihrer Reaktivität aneinander anzupassen. Wie oben dargelegt, führt nun die für die Entwicklung derartiger Materialien verwendete Farbenentwicklersubstanz bei hydrophoben und hydrophilen Farbkupplern nicht gleichermaßen zur erwünschten hohen maximalen Farbdichte.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur chromogenen Entwicklung eines farbfotografischen Materials mit mindestens drei Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit und diesen zugeordneten Farbkupplern anzugeben, wobei wenigstens ein Farbkuppler hydrophob ist und wenigstens ein weiterer Farbkuppler hydrophil ist, bei dem sowohl aus hydrophoben wie aus hydrophilen Farbkupplern ausreichend hohe Farbdichten erzielt werden. Insbesondere sollen bei der chromogenen Entwicklung gleichzeitig sowohl ein blaugrünes Teilfarbenbild mit guter Tropenbeständigkeit als auch ein gelbes Teilfarbenbild mit guter Lichtechtheit erhalten werden.

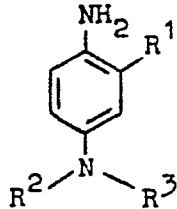
- 5 -

Die Lösung der Aufgabe besteht darin, daß für die chromogene Entwicklung des beschriebenen Materials eine Entwicklerzusammensetzung verwendet wird, die nebeneinander sowohl eine hydrophobe als auch eine hydrophile Farbentwick-
5 lerverbindung enthält. Hierbei werden sowohl aus den hydrophoben Farbkupplern wie auch aus den hydrophilen Farbkupplern ausreichend hohe Farbdichten erzielt. Es wurde weiterhin gefunden, daß mit diesem Verfahren gleichzeitig sowohl ein blaugrünes Teilfarbenbild mit guter
10 Tropenbeständigkeit als auch ein gelbes Teilfarbenbild mit guter Lichtechtheit erhalten werden kann, wenn das farbfotografische Material sowohl einen mit einem hydrophoben Ölbildner emulgierten Blaugrünkuppler als auch einen hydrophilen, ohne Verwendung eines Ölbildners einge-
15 arbeiteten Gelbkuppler enthält. In gleicher Weise wie ein hydrophiler Gelbkuppler wirkt auch ein unter Verwendung eines vergleichsweise hydrophilen Ölbildners emulgierter hydrophober Gelbkuppler.

Die für die Entwicklung verwendete Farbentwicklerzubereitung
20 enthält demnach mindestens zwei Farbentwicklerverbindungen unterschiedlicher Hydrophilie. Durch den Unterschied in der Hydrophilie kommt es in dem zweiphasigen aus hydrophilem Bindemittel und hydrophobem Ölbildner bestehenden System zu einer unterschiedlichen Verteilung der Farbentwickler-
25 oxidationsprodukte. Die hydrophobe Farbentwicklerverbindung dringt (in oxidierte Form) wesentlich leichter in die Öltröpfchen des Kupplerlösungsmittels ein und reagiert daher bevorzugt mit dem hydrophoben Kuppler, während die hauptsächlich in der wässrigen Phase verbleibende hydro-
30 phile Farbentwicklerverbindung überwiegend mit dem hydrophilen Kuppler reagiert.

- 6 -

Hydrophobe und hydrophile Farentwicklerverbindungen entsprechen gemäß der Erfindung der allgemeinen Formel



worin bedeuten

- 5 R¹ Wasserstoff oder Methyl,
 R² Alkyl, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R³ Alkyl, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 gegebenenfalls substituiert, beispielsweise durch
 Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, Hydroxyl, Carboxyl,
 10 Sulfo oder Methylsulfonylamido.

Die Eigenschaftsangaben "hydrophob" und "hydrophil" bei der
 Charakterisierung der Farentwicklerverbindungen sind nicht
 im absoluten, sondern nur im relativen Sinn zu verstehen,
 da es naturgemäß zwischen den Extremen fließende Übergänge
 15 gibt.

Ordnet man beispielsweise die Substituenten R³ in folgen-
 der Reihe an:

Sulfoalkyl, Carboxyalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy-
 alkyl, Alkyl, Methylsulfonamidoalkyl,

- 20 so nimmt bei jeweils unveränderter Bedeutung für R¹ und R²
 die Fähigkeit der entsprechenden Farentwickler-
 verbindungen, im oxidierten Zustand mit hydrophilen Kupp-
 lern zu reagieren, mit fortlaufender Reihe ab, und die

AG 1601

Fähigkeit, mit hydrophob emulgierten Kupplern zu reagieren, mit fortlaufender Reihe zu. Zu den hydrophilen Kupplern zählen auch an sich hydrophobe Kuppler, die in hydrophilen Ölbildnern gelöst sind und so in der Schicht dispergiert werden. Für die Relation hydrophob - hydrophil bei der Charakterisierung der Farentwicklerverbindungen im Sinne der Erfindung kommt es daher ausschließlich darauf an, daß zwei Farentwicklerverbindungen verwendet werden, die in dem zweiphasigen System zu einer unterschiedlichen Verteilung der Entwickleroxidationsprodukte führen. So kann beispielsweise eine hydrophile Farentwicklerverbindung, bei der R^3 eine Sulfoalkylgruppe ist, mit einer hydrophoben Farentwicklerverbindung kombiniert werden, bei der R^3 eine Alkoxyalkylgruppe ist. Andererseits ist auch die Kombination $R^3 =$ Methylsulfonylamidoalkyl (hydrophob) und $R^3 =$ Hydroxyalkyl (hydrophil) denkbar. Naturgemäß wird ein umso günstigeres Ergebnis erreicht werden können, je hydrophiler die eine und je hydrophober die andere der beiden Farentwicklerverbindungen ist. Das Mengenverhältnis zwischen hydrophiler und hydrophoben Farentwicklerverbindung kann innerhalb weiter Grenzen entsprechend den jeweiligen Erfordernissen variiert werden, z.B. zwischen 1:6 und 6:1 (Gewichtsteile). Je nach der Schichtanordnung, dem Reaktivitätsunterschied der Kuppler und der Differenz in der Hydrophilie der Farentwicklerverbindungen kann der Fachmann das günstigste Mengenverhältnis durch einfachen Routinetest ermitteln.

Ölbildner im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die bekannten in Wasser nicht oder nur wenig löslichen Kupplerlösungs-
mittel, die in der Literatur gelegentlich als kristalloidale Lösungsmittel bezeichnet werden und beispielsweise
5 in den US-Patentschriften 2 304 940 und 2 322 027 beschrieben worden sind. Die Ölbildner können hydrophob oder hydrophil sein; sie bilden zumindest im neutralen oder sauren Medium neben der hydrophilen Bindemittelphase eine eigene zweite Phase aus. Hydrophile Ölbildner sind bekannt
10 aus den US-Patentschriften 3 689 271, 3 764 336 und 3 765 897. Es handelt sich dabei um hochsiedende organische niedermolekulare Verbindungen, die semipermeable Membranen zu durchdringen vermögen und die allgemein über 175°C sieden. Bei Raumtemperatur, d. h. bei 20°C, sind sie
15 im allgemeinen flüssig oder sie schmelzen bei relativ niedrigen Temperaturen, d. h. bei Temperaturen unterhalb von 100°C. Als Ölbildner werden sie deshalb bezeichnet, weil sie im Gemisch mit Kupplern im allgemeinen ölige oder flüssige Lösungen bilden.

20 Kupplerlösungsmittel sind z.B. solche Verbindungen, die eine oder mehrere polare Gruppen oder Atome aufweisen, beispielsweise Hydroxyl-, Carbon- säure-, Amid- oder Ketogruppen oder Halogenatome. Die lösende Wirkung auf die Kuppler soll möglichst hoch sein,
25 und selbstverständlich sollen die Lösungsmittel gegenüber der Silberhalogenidemulsion, in welche sie einverleibt werden, sich inert verhalten. Selbstverständlich sollen sie auch nach Möglichkeit farblos sein sowie licht-,

hitze- und feuchtigkeitsstabil und sich ferner gegenüber den verschiedenen Entwicklungs- und Behandlungsbädern, in welchen das farbfotografische Material entwickelt wird, inert verhalten. Außerdem soll ihre Flüchtigkeit möglichst gering sein. Gelegentlich erweist es sich als vorteilhaft, zur Erzeugung des Kuppleremulgates eine Mischung von zwei oder mehr verschiedenen Ölbildnern zu verwenden. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn es sich um höher schmelzende Verbindungen handelt, da durch die gegenseitige Schmelzpunktsdepression die Bildung öligiger Tröpfchen begünstigt wird.

Als besonders geeignete hochsiedende Kupplerlösungsmittel, d. h. Ölbildner, haben sich beispielsweise die im folgenden aufgeführten hochsiedenden kristalloidalen Lösungsmittel erwiesen:

Ethylbenzylmalonat, Phthalsäuredialkylester, wie z. B. Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Di-propylphthalat, Dibutylphthalat, Di-n-amyolphthalat und Diisoamyolphthalat, Dibenzylphthalat, Butyl-o-methoxybenzoat, n-Hexylbenzoat, 1,3-Diacetoxybenzol, Phosphorsäuretriarylester, wie z. B. Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Tri-p-tert.-butylphosphat und Tri-o-phenylphenylphosphat, N-Butylacetanilid, Acetylmethyl-p-toluidin, Benzoylpiperidin, N-n-Amylphthalimid, N-n-Amylsuccinimid, Ethyl-N-phenylcarbammat, N,N-Dimethyl-p-toluolsulfonamid, N,N-Dibutyl-p-toluolsulfonamid, N,N-Di-n-butylharnstoff, N,N'-Diethyl-N,N'-diphenylharnstoff, Benzophenon, 2,4-Dichlorbenzophenon, Acetophenon, Cyclohexanon, p-sek.-Amylbenzophenon, Methylisobutylketon, 1-Phenyl-1-hydroxy-n-heptan, Dibenzylelessigsäure, Phenylethylelessig-

- 10 -

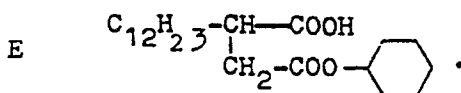
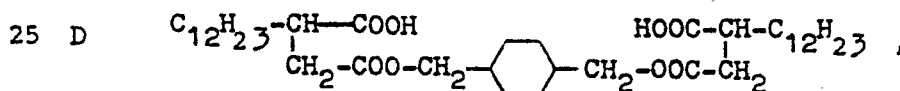
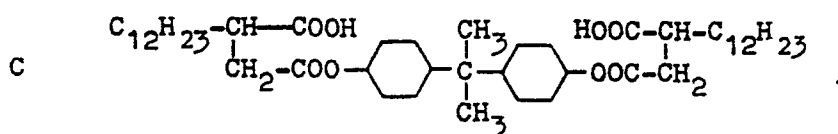
säure, β -Phenylpropionsäure, Undecylensäure,
 Octadecenylbernsteinsäure, Monobenzylsuccinat,
 p-sek.-Amylbenzoesäure, Mono-n-amyolphthalat.

Besonders häufig gebrauchte Ölbildner, die sich auch im
 5 Sinne der vorliegenden Erfindung als hervorragend geeignet
 erwiesen haben, sind beispielsweise Phosphorsäuretriarylester,
 insbesondere Trikresylphosphat, und Phthalsäuredi-
 alkylester, wie Di-n-butylphthalat. Darüber hinaus sind
 10 in der Liste eine ganze Reihe von Verbindungen enthalten,
 die sich aufgrund der verschiedenen funktionellen Gruppen
 hinsichtlich ihrer Affinität zu den zu lösenden Kupplern
 sowie zu den Reagentien der verschiedenen fotografischen
 Behandlungsbäder, insbesondere zu dem Entwickleroxida-
 produkt, unterschiedlich verhalten.

15 Wie bereits erwähnt, sind zur Einlagerung von hydrophoben
 Farbkupplern grundsätzlich auch hydrophile Ölbildner ge-
 eignet. Erfindungsgemäß macht man hiervon aber allenfalls
 bei Purpur- und Gelbkupplern Gebrauch; für die Einlagerung
 von Blaugrünkupplern werden ausschließlich hydrophobe
 20 Ölbildner verwendet. Ein Beispiel einer Reihe von Ölbildnern
 zunehmender Hydrophilie ist im folgenden angegeben:

A Trikresylphosphat,

B Dibutylphthalat,



Da das Verteilungsgleichgewicht der Farentwickleroxida-
tionsprodukte auch von der Hydrophilie des verwendeten
Ölbildners abhängt, ist auch hierüber eine Beeinflussung
der Kupplungsfähigkeit der darin gelösten Farbkuppler
5 möglich.

Das nach dem Verfahren der Erfindung zu entwickelnde foto-
grafische Material enthält auf einem üblichen Schichtträ-
ger, der transparent sein kann, aber vorzugsweise opak ist,
10 mindestens drei Silberhalogenidemulsionsschichten mit un-
terschiedlicher Spektralempfindlichkeit. Jeder dieser drei
Schichten ist ein nicht-diffundierender Farbkuppler zuge-
ordnet zur Erzeugung eines Teilfarbenbildes, dessen Farbe
in der Regel komplementär ist zu der Farbe des Lichtes,
für das die zugeordnete Silberhalogenidemulsionsschicht
15 überwiegend empfindlich ist. So ist der blauempfindlichen
Silberhalogenidemulsionsschicht ein Gelbkuppler, der grün-
empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht ein Purpur-
kuppler und der rottempfindlichen Silberhalogenidemulsions-
schicht ein Blaugrünkuppler zugeordnet.

20 Unter "zugeordnet" wird verstanden, daß die gegenseitige
Anordnung von Silberhalogenidemulsionsschicht und Farb-
kuppler von solcher Art ist, daß eine Wechselwirkung zwis-
schen ihnen möglich ist, die eine bildmäßige Übereinstim-
mung zwischen gebildetem Silberbild und bildmäßiger Ver-
25 teilung des bei der chromogenen Entwicklung erzeugten
Bildfarbstoffes zuläßt. Üblicherweise wird der Farbkuppler
in die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht
selbst eingelagert; er kann jedoch auch in einer nicht-
lichtempfindlichen Nachbarschicht hierzu enthalten sein.
30 Da die bei der Farentwicklung erzeugten Entwickleroxida-
tionsprodukte nur mit dem zugeordneten Farbkuppler reagie-
ren sollen und möglichst nicht in nicht-zugeordnete farb-

kupplerhaltige Schichten diffundieren sollen, sind zweckmäßigerweise zwischen den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten noch Trennschichten vorhanden, die aus reinem Bindemittel bestehen können oder aber in einem Bindemittel verteilt Substanzen enthalten können, die mit Farentwickleroxidationsprodukten unter Bildung farbloser Substanzen zu reagieren vermögen. Hierbei kann es sich beispielsweise in bekannter Weise um Weißkupplerverbindungen oder nicht-diffundierende Hydrochinonderivate handeln.

Das bevorzugte hydrophile Bindemittel in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung ist Gelatine, jedoch kann die auch ganz oder teilweise durch andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt werden. Das hydrophile Bindemittel stellt in dem genannten zweiphasigen System die hydrophile Phase dar.

Als Farbkuppler kommen die üblichen bekannten Farbkuppler infrage. Blaugrünkuppler sind beispielsweise Derivate des Phenols die in der 4-Stellung mit oxidiertem Farentwickler zu blaugrünen Indochinonfarbstoffen zu reagieren vermögen. Als Purpurkuppler sind insbesondere Pyrazolonderivate zu erwähnen, und als Gelbkuppler werden im allgemeinen Derivate von Benzoylacetanilid oder Pivaloylacetanilid verwendet. In diesem Zusammenhang ist hinzuweisen auf die Publikation "Farbkuppler" von W. Pelz in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa", Leverkusen / München, Bd. III, S. 111 (1961) sowie auf den Artikel von K. Venkataramon in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Bd. 4, S. 341 - 387 (1971).

- 13 -

Hydrophobe Farbkuppler sind solche, die sich im allgemeinen nicht aus wäßrig-alkalischen Lösungen in die Gießlösungen für die fotografischen Schichten einarbeiten lassen. Wasser- oder alkalilöslich machende Gruppen, insbesondere Sulfo- oder Carboxylgruppen, fehlen in der Regel bei den hydrophoben Farbkupplern. Umgekehrt enthalten die hydrophilen Farbkuppler normalerweise mindestens eine Sulfo- oder Carboxylgruppe, die sie in wäßrigem Alkali löslich macht. Wegen dieser letzteren Eigenschaft werden die hydrophilen Farbkuppler gelegentlich auch als "lösliche" Kuppler bezeichnet, im Gegensatz zu den "unlöslichen" oder hydrophoben Kupplern.

Nach der Erfindung in ihrem breitesten Aspekt enthält das zu entwickelnde farbfotografische Material wenigstens einen hydrophoben Farbkuppler einemulgiert in Tröpfchen eines mehr oder weniger hydrophoben Ölbildners sowie wenigstens einen hydrophilen Farbkuppler, der der Schicht in Form einer wäßrig-alkalischen Lösung zugesetzt worden sein kann oder in Form eines Emulgates in einem hydrophilen Ölbildner. Hydrophober und hydrophiler Farbkuppler können in der gleichen Schicht oder in verschiedenen Schichten enthalten sein. Im ersten Fall können beide Kuppler zur Erzeugung des gleichen Teilfarbenbildes beitragen.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Blaugrünkuppler hydrophob und der Gelbkuppler hydrophil. Der Purpurkuppler kann wahlweise hydrophob oder hydrophil sein oder sogar als Kombination eines hydrophilen Purpurkupplers mit einem in hydrophober Form emulgierten Purpurkuppler vorliegen.

AG 1601

Beispiel 1

Ein farbfotografisches Material mit drei auf einem opaken Schichtträger aufgetragenen Gelatine-Silberhalogenidemulsionsschichten enthält in der blauempfindlichen Unterschicht den Kuppler 1 zur Erzeugung des gelben Bildes, in der grünsensibilisierten Mittelschicht den Kuppler 2 zur Erzeugung des purpurnen Bildes und in der rotsensibilisierten Oberschicht den Kuppler 3 zur Erzeugung des blaugrünen Bildes. Kuppler 2 und Kuppler 3 sind unter Verwendung des hydrophilen Ölbildners E emulgiert. Die Formeln der Kuppler sind am Ende der Beispiele angegeben.

Das Material wird hinter einem Silbergraukeil belichtet und wie folgt verarbeitet:

Entwickler, 35°C, 2 min.

In 1 Liter sind enthalten:

- 3 g Hydroxylammoniumsulfat,
- 3 g Natriumsulfit,
- 5 g Farmentwicklersubstanz mit $R^1 = H$, $R^2 = \text{Butyl}$,
 $R^3 = \text{Sulfobutyl}$,
- 0,7 g Kaliumbromid,
- 60 g Kaliumcarbonat,
- 2 g Natriumnitritotriacetat.

Danach wird mit einem Bleichfixierbad bekannter Art behandelt, gewässert und getrocknet.

Beispiel 2

Das Material des Beispiels 1 wird in folgendem Entwickler bei 35°C und 2 min. verarbeitet:

In 1 Liter sind enthalten:

- 15 ml Benzylalkohol,

- 15 -

- 3 g Hydroxylammoniumsulfat,
- 3 g Natriumsulfit,
- 5 g Farbwirkersubstanz mit $R^1 = \text{Methyl}$, $R^2 = \text{Ethyl}$,
 $R^3 = \text{Methylsulfamidoethyl}$,
- 5 0,7 g Kaliumbromid,
- 35 g Kaliumcarbonat,
- 2 g Natriumnitrilotriacetat.

Beispiel 3

- Das Material ist wie in Beispiel 1 beschrieben. Im Gegensatz zu dort wird der Kuppler 3 in Dibutylphthalat (hydrophob) gelöst und diese Lösung wird in der Oberschicht dispergiert. Ebenso wird mit dem Kuppler 4 (anstelle des Kupplers 1) in der Unterschicht verfahren. Die Entwicklung wird wie in Beispiel 1 durchgeführt.

15 Beispiel 4

Das Material des Beispiels 3 wird wie in Beispiel 2 angegeben verarbeitet.

Beispiel 5

- Das Material ist wie in Beispiel 1 beschrieben. Im Gegensatz zu dort wird der Kuppler 3 in Dibutylphthalat gelöst, und diese Lösung wird in der Oberschicht dispergiert. Im übrigen hat das Material den in Beispiel 1 beschriebenen Aufbau. Die Entwicklung erfolgt mit folgendem Entwickler bei 35°C und 2 min.:

- 25 In 1 Liter sind enthalten:
- 5 ml Benzylalkohol,
 - 3 g Hydroxylammoniumsulfat,
 - 3 g Natriumsulfit,
 - 2 g Farbwirkersubstanz mit $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Butyl}$,
 $R^3 = \text{Sulfobutyl}$,

AG 1601

- 16 -

- 3 g Farbwicklersubstanz mit $R^1 = \text{Methyl}$, $R^2 =$
Ethyl, $R^3 = \text{Methylsulfonamidoethyl}$,
0,7 g Kaliumbromid,
35 g Kaliumcarbonat,
5 2 g Nitrilotriacetat.

Weitere Verarbeitung wie unter Beispiel 1 angegeben.

Die nach den Beispielen 1 bis 5 erhaltenen Keilabbildungen werden folgendermaßen ausgewertet:

Es werden die Maximaldichten der einzelnen Farben bestimmt.

- 10 Weiterhin werden Proben 7 Tage bei 60°C und 80 % relativer Luftfeuchte aufbewahrt, wonach der Verlust an Farbdichte bei der Ausgangsdichte 1 bestimmt wird. Schließlich werden Proben für $5 \cdot 10^6$ Lux \cdot h dem Tageslicht ausgesetzt, wo-
15 nach der Verlust an Farbdichte bei der Ausgangsdichte 1 bestimmt wird.

- Das Ergebnis dieser Messungen ist in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Sie zeigt, daß die Kombination eines Schichtpakets mit hydrophil und hydrophob eingelagerten Kupplern mit einer Entwicklerzusammensetzung, die zwei Entwickler-
20 substanz enthält, deren eine bevorzugt mit hydrophil eingelagerten und deren andere bevorzugt mit hydrophob eingelagerten Kupplern kuppelt, zu einer optimalen Lösung führt.

Tabelle 1

Beispiel	Blaugrün		Gelb		
	D_{\max}	ΔD_{\max} 60°C, 80 % r.F.	D_{\max}	ΔD_{\max} $5 \cdot 10^6 \text{ Lx} \cdot \text{h}$	
5	1	2,2	30 % Verlust	2,0	15 %
	2	2,2	25 % "	1,8	30 %
	3	1,5	10 % "	1,2	35 %
	4	2,2	5 % "	2,0	28 %
	5	2,2	5 % "	2,0	15 %

10 Beispiel 6

Ein farbfotografisches Material mit dem Kuppler 1 zur Erzeugung des gelben Bildes in der Unterschicht, mit dem Kuppler 2 in Dibutylphthalat gelöst und dispergiert in der Mittelschicht und mit dem Kuppler 3 in Dibutylphthalat gelöst und dispergiert in der Oberschicht wird in folgendem
15 Entwickler 2 min. bei 35°C entwickelt:

In 1 Liter sind enthalten:

- 15 ml Benzylalkohol,
3 g Hydroxylammoniumsulfat,
20 3 g Natriumsulfit,
5 g Farentwicklersubstanz mit $R^1 = \text{Methyl}$, $R^2 = \text{Ethyl}$, $R^3 = \text{Methylsulfamidoethyl}$,
0,7 g Kaliumbromid,
35 g Kaliumcarbonat,
25 2 g Natriumnitriloacetat.

Danach wird mit einem Bleichfixierbad bekannter Art behan-

- 18 -

delt, gewässert und getrocknet.

Beispiel 7

Das Material des Beispiels 6 wird in folgendem Entwickler entwickelt:

- 5 In 1 Liter sind enthalten:
- 15 ml Benzylalkohol,
 - 3 g Hydroxylammoniumsulfat,
 - 3 g Natriumsulfit,
 - 5 g Farbenswickler mit $R^1 = \text{Methyl}$, $R^2 = \text{Isopropyl}$,
 - 10 $R^3 = \text{Sulfobutyl}$,
 - 0,7 g Kaliumbromid,
 - 35 g Kaliumcarbonat,
 - 2 g Nitrilotriacetat.

Weitere Verarbeitung wie unter Beispiel 6 angegeben.

15 Beispiel 8

Das Material des Beispiels 6 wird in folgendem Entwickler entwickelt:

- 1 Liter enthält:
- 15 ml Benzylalkohol,
 - 20 3 g Hydroxylammoniumsulfat,
 - 3 g Natriumsulfit,
 - 1,5 g Farbenswickler mit $R^1 = \text{Methyl}$, $R^2 = \text{Ethyl}$,
 - $R^3 = \text{Methylsulfonamidoethyl}$,
 - 3 g Farbenswickler mit $R^1 = \text{Methyl}$, $R^2 = \text{Isopropyl}$,
 - 25 $R^3 = \text{Sulfobutyl}$,
 - 0,7 g Kaliumbromid,
 - 35 g Kaliumcarbonat,
 - 2 g Nitrilotriacetat.

Weitere Verarbeitung wie in Beispiel 6 angegeben.

AG 1601

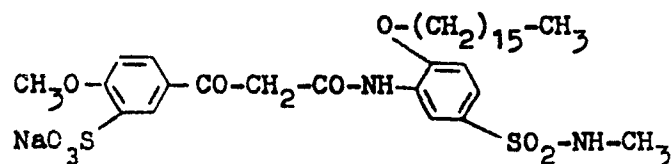
Die nach den Beispielen 6 bis 8 erhaltenen Keilabbildungen werden ebenso wie die Keilabbildungen der Beispiele 1 bis 5 ausgewertet. Das Ergebnis dieser Messungen ist in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Tabelle zeigt, daß ein optimales Ergebnis erhalten wird, wenn ein farbfotografisches Material mit sowohl hydrophil als auch hydrophob eingelagerten Kupplern mit einer Entwicklerzusammensetzung verarbeitet wird, die zwei Entwicklersubstanzen enthält, deren eine bevorzugt mit hydrophil eingelagerten Kupplern reagiert und deren andere bevorzugt mit hydrophob eingelagerten Kupplern reagiert.

Tabelle 2

Beispiel	Blaugrün		Gelb	
	D_{\max}	ΔD_{\max} 60°C, 80 % r.F.	D_{\max}	ΔD_{\max} 5 · 10 ⁶ Lx · h
6	2,2	5 % Verlust	1,8	30 % Verlust
7	0,5	20 % "	2,0	15 %
8	2,2	5 % "	2,0	15 %

Als Beispiele für die einzelnen Kupplertypen seien genannt:

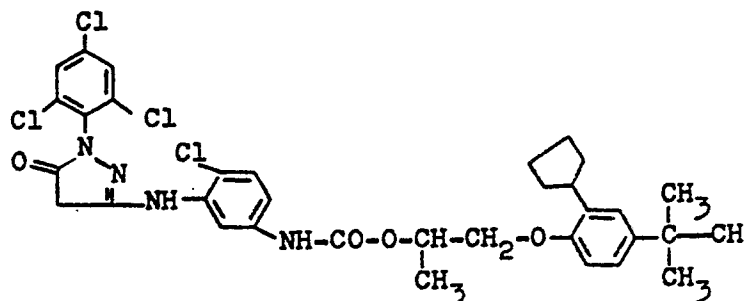
Kuppler 1:



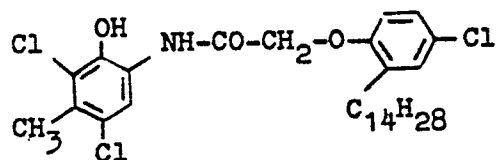
AG 1601

- 20 -

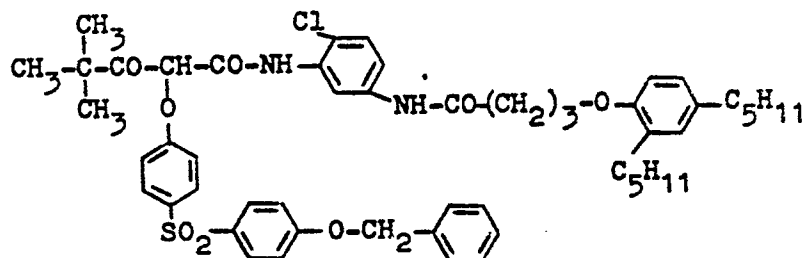
Kuppler 2:



Kuppler 3:



Kuppler 4:

AG 1601

Patentansprüche

1. Verfahren zur chromogenen Entwicklung eines farbfoto-
grafischen Materials mit mindestens drei Silberhalogenid-
emulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlich-
5 kuppeln, von denen mindestens einer hydrophob ist und
unter Verwendung eines hydrophoben Ölbildners in die je-
weilige ein hydrophiles Bindemittel enthaltende Schicht
eingearbeitet wurde und von denen mindestens ein weiterer
10 hydrophil ist und ohne Verwendung eines Ölbildners in die
ein hydrophiles Bindemittel enthaltende Schicht eingear-
beitet wurde oder hydrophob ist und unter Verwendung eines
vergleichsweise hydrophilen Ölbildners in die ein hydro-
philes Bindemittel enthaltende Schicht eingearbeitet wurde,
15 dadurch gekennzeichnet, daß zur chromogenen Entwicklung
eine Entwicklerzusammensetzung verwendet wird, die eine
erste und eine zweite Farentwicklerverbindung enthält,
wobei die erste und die zweite Farentwicklerverbindung
Oxidationsprodukte mit unterschiedlicher Verteilung in
20 dem aus dem hydrophoben Ölbildner und dem hydrophilen
Bindemittel bestehenden zweiphasigen System bilden.

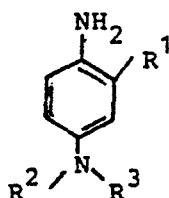
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß mindestens ein Blaugrünkupppler hydrophob ist und unter
Verwendung eines vergleichsweise hydrophoben Ölbildners in
25 die Schicht eingearbeitet wurde und daß mindestens ein
Gelbkupppler hydrophil ist und ohne Verwendung eines Öl-
bildners in die Schicht eingearbeitet wurde.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß mindestens ein Blaugrünkupppler hydrophob ist und unter
30 Verwendung eines vergleichsweise hydrophoben Ölbildners in
die Schicht eingearbeitet wurde und daß mindestens ein

Gelbkuppler hydrophob ist und unter Verwendung eines vergleichsweise hydrophilen Ölbildners in die Schicht eingearbeitet wurde.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein hydrophober Blaugrünkuppler auf Phenolbasis verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklerzusammensetzung eine erste und eine zweite Farentwicklerverbindung enthält, die beide der Formel



entsprechen, worin

R^1 Wasserstoff oder Methyl

R^2 Alkyl

15 und R^3 im Falle der ersten Farentwicklerverbindung Sulfoalkyl, Carboxyalkyl oder Hydroxyalkyl und im Falle der zweiten Farentwicklerverbindung Alkoxyalkyl, Alkyl oder Methylsulfonamidoalkyl bedeuten.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als erste Farentwicklerverbindung N-Butyl-N- ω -sulfo-butyl-p-phenylendiamin oder 2-Amino-5-(N-isopropyl-N- ω -sulfo-butylamino)-toluol und als zweite Farentwicklerverbindung 2-Amino-5-(N-ethyl-N-methylsulfonamido-ethylamino)-toluol verwendet wird.

20



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - C - 954 311 (AGFA)</u> * Beispiel 1; Anspruch * --	1	G 03 C 7/30
	<u>DE - A - 2 613 120 (AGFA-GEVAERT)</u> * Ansprüche; Seite 12, Verbindung (1); Seite 18, erster Absatz; Seite 22, letzter Absatz bis Seite 24, Verbindung (x) * --	2-6	
	<u>GB - A - 537 970 (KODAK)</u> * Seite 3, Beispiel 6; Seite 4, Zeilen 72-108; Ansprüche 1,2; Abbildung 2 * --	1,5,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) G 03 C 7/30 5/30 7/32
	<u>FR - A - 1 299 899 (AGFA)</u> * Seite 1, rechte Spalte, letzter Absatz bis Seite 2, linke Spalte, vorletzter Absatz; Seite 4, linke Spalte, Absatz 4; Zusammenfassung * --	1,5,6	
	<u>FR - A - 2 272 418 (FUJI)</u> * Seite 11, Zeile 2 bis Seite 16, Zeile 12; Anspruch 1 * & US - A - 4 009 038 --	4	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
A	<u>DE - B - 1 127 714 (PERUTZ)</u>		
A	<u>BE - A - 679 384 (DU PONT)</u> & US - A - 3 515 557		
A	<u>FR - A - 2 117 091 (AGFA-GEVAERT)</u>	./.	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	01-11-1979	PHILOSOPH	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	& US - A - 3 767 403 JAPANESE PATENTS REPORT; Section CH: Chemical, Band 78, Nr. 5, 3. März 1978, London. & JP - A - 78 002 779 (T.KIKUCHI) * Teil G, Seite 6, Zusammen- fassung *		
	----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 8)