

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

644 213

⑳① Gesuchsnummer: 12792/78

㉔② Anmeldungsdatum: 15.12.1978

㉔③ Priorität(en): 16.12.1977 US 861184

㉔④ Patent erteilt: 13.07.1984

㉔⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 13.07.1984㉔⑦ Inhaber:
E.I. Du Pont de Nemours & Company,
Wilmington/DE (US)㉔⑦ Erfinder:
Joseph Anthony Sincius, Little Silver/NJ (US)
William Robert Pangratz, Parlin/NJ (US)㉔⑦④ Vertreter:
R. A. Maspoli, R. Siebert, Patentanwälte, Zürich**⑤④ Photographischer Halbtonentwickler und Verwendung desselben.**

㉔⑤⑦ Ein photographischer Entwickler, der Hydrochinon, einen Hilfsentwickler, z.B. Phenidon, enthält und sulfiteich ist, wird unter Verwendung einer organischen Base, z.B. Diäthanolamin, formuliert. Dieser Entwickler eignet sich zur Verarbeitung von Lithofilm in Rapidentwicklungsmaschinen zur Erzeugung von kontrastreichen Linien- und Rasterpunktbildern aus den darin verarbeiteten Filmen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Photographischer Halbtonentwickler, enthaltend
 - a) Hydrochinon oder substituiertem Hydrochinon in Kombination mit einer anderen Entwicklersubstanz,
 - b) einer wirksamen Menge einer Konservierungsmittels,
 - c) einer wirksamen Menge eines organischen Schleierverhütungsmittels und
 - d) Alkanolamin in einer zur Einstellung auf einen pH-Wert von wenigstens 10 genügender Menge.
2. Entwickler gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Konservierungsmittel ein Alkalisulfit ist.
3. Entwickler gemäss Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Schleierverhütungsmittel 5- oder 6-Nitroindazol ist.
4. Halbtonentwickler gemäss Patentanspruch 1, enthaltend
 - a) Hydrochinon in einer Menge von 4 bis 35 g/l,
 - b) Phenidon als andere Entwicklungssubstanz in einer Menge von 0,04 bis 3,5 g/l,
 - c) Kaliumsulfid als Konservierungsmittel in einer Menge von 15 bis 60 g/l,
 - d) 5-Nitroindazol als Schleierverhütungsmittel in einer Menge von 0,09 bis 5 g/l und
 - e) Diäthanolamin in einer Menge von 20 bis 175 g/l, wobei der Entwickler einen pH-Wert von 10 bis 12 hat.
5. Halbtonentwickler gemäss Patentanspruch 4, enthaltend
 - a) Hydrochinon in einer Menge von 15 g/l,
 - b) Phenidon in einer Menge von 0,15 g/l,
 - c) Diäthanolamin in einer Menge von 75 g/l,
 - d) Kaliumsulfid in einer Menge von 45 g/l,
 - e) 5-Nitroindazol in einer Menge von 0,3 g/l und weiter enthaltend
 - f) Kaliumbromid in einer Menge von 2,25 g/l,
 - g) Äthylenglykol in einer Menge von 75 g/l und
 - h) Wasser zur Auffüllung auf 1 l,
 wobei der Entwickler einen pH-Wert von 10 bis 12 hat.
6. Verwendung des Halbtonentwicklers gemäss Patentanspruch 1 zur Erzeugung von Rasterpunktbildern, wobei man ein Aufnahmемaterial, das eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsion enthält und bildmässig belichtet ist, vorlegt.
7. Verwendung des Entwicklers gemäss Patentanspruch 4 zur Erzeugung von kontrastreichen Silberbildern mit einem Gradienten von wenigstens 5,0, berechnet aus der Differenz der bei Dichten von 0,3 und 3,5 auf einer log-E-Skala gemessenen log-E-Werte, wobei man eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsion belichtet und das erhaltene Bild dann entwickelt.
8. Verwendung gemäss Patentanspruch 7 für die Erzeugung von kontrastreichen Silberbildern, wobei man eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsion belichtet, das erhaltene Bild im Entwickler nach Patentanspruch 4 entwickelt und das entwickelte Bild dann in einem Bleichfixierbad verarbeitet und hierbei einen Lithofilm mit einem Gradienten von wenigstens 6,0 bildet, berechnet aus der Differenz der bei Dichten von 0,3 und 3,5 auf einer log-E-Skala gemessenen relativen log-E-Werte.

Die Erfindung betrifft photographische Halbton-Entwickler für Silberhalogenidemulsionen sowie deren Verwendung.

Beim Vorgang der Entwicklung von bildmässig belichteten photographischen Silberhalogenidemulsionen ist eine Kombination von Spezial-emulsionen und -entwicklern erforderlich, um den hohen Gradienten, einen scharfen unteren Teil der Schwärzungskurve, geringen Schleier und hohe maxi-

male Dichte, die für Produkte der graphischen Technik charakteristisch sind, auszubilden. Die bei diesem Verfahren üblicherweise verwendeten Entwickler basieren auf Hydrochinon, wie von Mason in «Photographic Processing Chemistry», Focal Press, Seite 165 bis 170 (1975) beschrieben. Diese Kombination von Emulsion-Entwickler wird hauptsächlich für die Herstellung von Rasterpunktbildern und kontrastreichen Linienbildern verwendet, die üblicherweise im Buchdruck, in der Lithographie und dergleichen verwendet werden. Diese Entwickler weisen bekanntlich vor der Entwicklung des belichteten Silberhalogenids eine Induktionsperiode auf, worauf die sogenannte «infektiöse Entwicklung» stattfindet, die zu den hohen Gradienten führt, die zur Erzeugung brauchbarer Bilder für Verfahren der graphischen Technik notwendig sind.

Zur Erzeugung eines hohen Gradienten in einem Rasterpunkt muss maximale Dichte innerhalb des Punktes ausgebildet werden, jedoch, wenn überhaupt, mit geringer Entwicklung in der den Punkt umgebenden unbelichteten Emulsion.

Gute Punktqualität ist, wie von Mason ausgeführt, eine Kombination der folgenden Faktoren:

- a) Der Rand des Punktes muss scharf sein;
- b) wenig oder kein Schleier zwischen den Punkten;
- c) hohe Punktdichte;
- d) kein «Halo» um die Punkte;
- e) unendlicher Dichtegradient über den Punktrand;
- f) optimale Qualität bei normalen Verarbeitungsbedingungen.

Um die infektiöse Entwicklung, die diese Punktqualität ergibt, zu steigern, enthalten diese Entwickler ein Alkalisulfit in ungewöhnlich niedriger Konzentration. Da niedrige Sulfitkonzentration die Neigung eines Entwicklers zu Luftoxydation verstärkt, ist es üblich, Carbonylbisulfitverbindungen, die als Sulfitreservoir wirksam sind, zuzusetzen. Formaldehyd, der durch Dissoziation von Carbonylbisulfit entsteht, reagiert jedoch in komplexer Weise mit dem Semichinon, das mit dem Hydrochinon im Gleichgewicht ist, wodurch eine weitere Verschlechterung der Aktivität der Entwicklerlösung eintritt. Diese Reaktionen werden von Childers in «Photographic Science and Engineering» 15 (1971) 480 beschrieben.

Mit dem Erscheinen der Entwicklungsmaschinen, insbesondere der Schnellverarbeitungsmaschinen, wurden die Mängel der lithographischen Verarbeitungsschemie ernster und augenscheinlicher. Verschlechterung und Abbau des Entwicklers wurde unter den Bedingungen der maschinellen Verarbeitung beschleunigt. Die durch die lange Induktionsperiode von Hydrochinon-Entwicklern verursachte Verzögerung im Beginn der Entwicklung verlängerte die Verarbeitungszeit und verzögerte den Zugang zum fertigen Produkt. Zwar hätte die Induktionsperiode ausgeschaltet und der Entwicklungsprozess durch Verwendung sogenannter «Rapidentwickler», die sowohl Hydrochinon als auch eine Hilfsentwicklersubstanz wie Phenidon oder Metol enthalten, beschleunigt werden können, jedoch sind diese Hilfsentwicklersubstanzen leider für die lithographische Entwicklung unbrauchbar, weil sie nicht den notwendigen hohen Gradienten hervorzubringen vermögen. Der Grund hierfür liegt darin, dass Rapidentwickler einen hohen Sulfitgehalt haben, und dieses Sulfit reagiert mit Semichinon destruktiv und verhindert hierbei die infektiöse Entwicklung. Daher hat die verhältnismässig hohe Sulfitkonzentration in Schnellentwicklern geringeren Kontrast als bei lithographischen Entwicklern zur Folge. Es wäre offensichtlich erwünscht, den hohen Gradienten von lithographischen Entwicklern mit der Einfachheit der Verarbeitung und der Stabilität der Rapidentwickler zu kombinieren.

Der Gegenstand der Erfindung ist im vorangehenden Patentanspruch 1 charakterisiert.

Bei Verarbeitung in Verbindung mit üblichen Bleichfixier-

bädern, z.B. Thiosulfatlösungen, die beispielsweise Natriumferriäthylendiamintetraessigsäure (EDTA) enthalten, oder anderen Kombinationen, wie in «The Theory of the Photographic Process», 4. Auflage, herausgegeben von T.H. James, 1977, S. 450–453, beschrieben, beträgt der Gradient wenigstens 6,0, und die Punktqualität ist ebenso gut oder besser als bei dem gleichen Film, der nach üblicher Rasterchemie verarbeitet worden ist. Diese Ergebnisse sind sehr überraschend, da nach der Literatur gemischte Entwickler für die Verarbeitung von lithographischen Materialien nicht verwendet werden können.

Ein besonders bevorzugter Entwickler hat die folgende Zusammensetzung:

	Menge in g/l Bereich	Bevorzugt
Hydrochinon	4–35	15
Phenidon	0,04–3,5	0,15
Kaliumsulfid	15–60	45
5-Nitroindazol	0,09–5	0,3
Diäthanolamin	20–175	75
pH-Wert	10–12	10,3

Belichtete lithographische Filme können in Maschinen, die diese Entwickler enthalten, einwandfrei zu schleierarmen Rasterpunktbildern mit hohem Gradienten und hoher Qualität verarbeitet werden.

Auch andere Dihydroxybenzole und Dihydroxynaphthaline und ihre substituierten Derivate können an Stelle von Hydrochinon (1,4-Dihydrobenzol) verwendet werden. Hierzu gehören beispielsweise die folgenden Verbindungen:

Brenzkatechin (1,2-Dihydroxybenzol)
Pyrogallol (1,2,6-Trihydroxybenzol)
1,2-Dihydroxynaphthalin
Chlorhydrochinon (oder andere halogensubstituierte Hydrochinone)
Toluhydrochinon
1,4-Dihydroxynaphthalin
Bevorzugt wird jedoch Hydrochinon.

Phenidon (1-Phenyl-3-pyrazolidon) wird als superadditive Entwicklersubstanz bevorzugt, jedoch können andere substituierte Pyrazolidone sowie p-Aminophenol und substituiertes p-Aminophenol (z.B. Methyl-p-aminophenol oder Metol) ebenso gut verwendet werden. Superadditive Entwicklersubstanzen und ihre Effekte werden in der bereits genannten Veröffentlichung von Mason ausführlich beschrieben.

Es gibt zahllose Schleierverhütungsmittel, jedoch wird 5- oder 6-Nitroindazol für die Zwecke der Erfindung bevorzugt. Beliebige übliche Schleierverhütungsmittel, die den Schleier verhüten und dennoch die notwendigen Litheffekte in einem Entwickler dieser Art ergeben, können jedoch ebenfalls verwendet werden.

Alkanolamine (z.B. Mono-, Di- und Triäthanolamin) werden als alkalische Mittel zur Einstellung des bevorzugten pH-Bereichs bevorzugt. Anorganische alkalische Mittel (z.B. KOH) sind ebenfalls wirksam, jedoch verschlechtert der erhöhte pH-Wert die Stabilität des Entwicklers, so dass diese Mittel nicht bevorzugt werden.

Die Alkalisulfite (z.B. Natrium- oder Kaliumsulfid) sind die gebräuchlichsten Konservierungsmittel gegen Luftoxydation und anschliessende Verschlechterung und Abbau des Entwicklers. Diese Verbindungen sind billig und wirksam und werden daher für den Entwickler gemäss der Erfindung bevorzugt.

Auch andere Hilfsstoffe, die dem Fachmann auf dem Gebiet der Entwickler bekannt sind, können diesem Entwick-

ler zugesetzt werden, um die verschiedenen Funktionen auszuüben, für die sie vorgesehen sind. Hierzu gehören Verzögerer, beispielsweise die löslichen Halogenide (z.B. KBr), Lösungsmittel (z.B. Äthylenglykol), Puffer, z.B. die Aminsalze von schwachen Säuren (z.B. Sulfite, Carbonate und Borate), andere Entwicklungsbeschleuniger (z.B. Polyäthylenglykole), Konservierungsmittel und dergleichen.

Dieser Entwickler kann auch in konzentrierter Form hergestellt und dann unmittelbar vor dem Gebrauch zur Arbeitskonzentration verdünnt werden. Konzentrierte Lösungen für die automatische Verarbeitung werden weitgehend für Rapidverarbeitungsmaschinen verwendet. Die Entwicklerlösung kann in zwei Teilen verkauft werden. Diese Teile werden dann zusammengegeben und mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt und in den Entwicklungstank der Maschine gefüllt.

Alle bekannten Silberhalogenidemulsionen können im Entwickler gemäss der Erfindung verarbeitet werden. Emulsionen vom lithographischen Typ (z.B. hauptsächlich Silberchlorid mit Silberbromid und/oder Silberjodid in geringeren Mengen), die mit diesem Entwickler verarbeitet werden, ergeben Rasterpunktbilder von hoher Qualität. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Gelatine-Äthylacrylat-Bromchloridemulsionen (z.B. etwa 30 Mol-% AgBr und etwa 70 Mol-% AgCl, jedoch können auch geringere Mengen AgJ vorhanden sein) des in der US-PS 3 785 822 und in den darin genannten Veröffentlichungen beschriebenen Typs.

Alles was zur Herstellung einer Entwicklerlösung notwendig ist, die gute Rasterpunktqualität bei der Rapidentwicklung ergibt, ist die gegenseitige Abstimmung der vorstehend genannten Entwickler mit dem Konservierungsmittel und Schleierverhütungsmittel beim richtigen pH-Wert. Die erreichten neuartigen Ergebnisse waren aus der Kenntnis des Standes der Technik nicht vorherzusehen noch von irgendeiner Kombination des Standes der Technik naheliegend, da die Lehren des Standes der Technik direkt von der Vorstellung hinwegführten, dass ein Entwickler des Typs, der allgemein als brauchbar nur für die Verarbeitung von Halbtonmaterialien war, auch verwendet werden könnte, um gute Ergebnisse in der Rasterlithographie zu erzielen.

Die mit Rasteraufnahmen für die Lithographie festgestellten Ergebnisse sind denen sehr ähnlich, die mit belichteten Aufnahmematerialien erhalten werden, die nach üblicher Lith- = Chemie (z.B. sulfitarmer Hydrochinon-Entwickler vom Carbonylbisulfittyp) verarbeitet werden. Lithographische Filme, die in diesem neuen Entwickler verarbeitet werden können, weisen gute Empfindlichkeit, sehr geringen Schleier, hohen Gradienten (z.B. wenigstens 5,0, gemessen zwischen D = 0,3 und 3,5 auf der Log-E-Skala) und hohe maximale Dichte auf und ergeben somit gute scharfe Rasterpunkte. Zusätzlich weist die Kombination von Film und Entwickler im wesentlichen keine Induktionsperiode auf und eignet sich daher für Rapidentwicklungsmaschinen. Wenn in diesem Entwickler entwickelte Filme weiter in einer wässrigen Bleichfixierlösung (z.B. Natriumferriäthylendiamintetraessigsäure mit einem geeigneten Fixiermittel) verarbeitet werden, übersteigen die Gradienten 6,0 und die Rasterpunkte sind ebenso gut wenn nicht besser als die in einem üblichen lithographischen Entwickler erzeugten Rasterpunktbilder. Darüber hinaus können die hier beschriebenen Entwickler-substanzgemische unter allen Verarbeitungsbedingungen, beispielsweise von Hand oder in der Schale, in der Entwicklungsmaschine und Rapidentwicklungsmaschine, verwendet werden. Schliesslich sind die Entwickler stabil und gegen Luftoxydation beständig. Da Formaldehyd weder in freier noch gebundener Form vorhanden ist, finden die bei den bekannten Entwicklern festgestellten Abbaureaktionen nicht statt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1

Der folgende Entwickler, der für die Erfindung repräsentativ ist, wurde hergestellt:

	Menge
Wasser	600 ml
Kalliumsulfid	45 g
Diäthanolamin	75 g
Hydrochinon	15 g
Kaliumbromid	2,25 g
Phenidon	0,15 g
5-Nitroindazol	0,3 g
Äthylenglykol	79 g
Wasser zur Auffüllung auf pH-Wert	1000 ml 10,3

Ein Vergleichsentwickler, der die gleiche Zusammensetzung wie der vorstehende Entwickler hatte, jedoch kein Diäthanolamin enthielt und einen pH-Wert von etwa 9,6 hatte, wurde ebenfalls hergestellt. Vergleichsfilmstreifen der Handelsbezeichnung «Cronalith» (Hersteller du Pont, vorbelichtete Streifen von vollständig sensibilisierter Chlorbromsilberemulsion auf Polyesterträger), die mit einem orthochromatischen Farbstoff weiter sensibilisiert worden waren, wurden verwendet, um die Entwickleraktivität zu testen. Jeder Streifen wurde mit einer $\sqrt{2}$ -Grautreppe und einer numerierten relativen Log-E-Skala vorbelichtet. Proben von Kontrollstreifen wurden in der Schale in jedem der vorstehend genannten Entwickler sowie in Proben von handelsüblichen Entwicklern (Chemco Powermatic and EK-S-55) 30 Sekunden bei 32 °C verarbeitet und anschliessend in üblicher Weise fixiert, gewässert und getrocknet. Die Sensitometerwerte dieser gewässerten und getrockneten Aufnahmematerialien, bestimmt an Hand der Anzeigen eines MacBeth-Densitometers, sind nachstehend genannt.

Verwendeter Entwickler	Unterlage und Schleier	Sensitometrie (bei D = 3,5) rel. Empfindlichkeit	Δ Gradient (3,5–0,3 D)
Vergleichsprobe	0,05	100	4,4
Chemco Powermatic 1,3	0,06	129	4,8
EK S-55 2,3	0,05	105	4,2
Gemäss der Erfindung	0,05	297	8,0

1 Chemco Photoproducts Co., Glen Cove, N.Y.

2 Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y.

3 Diese Entwickler sind im Handel erhältliche Halbtonentwickler, die Hydrochinon und Phenidon als Entwicklersubstanzen enthalten.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Entwickler gemäss der Erfindung überlegenen Gradienten und verbesserte Empfindlichkeit im Vergleich zu den anderen Entwicklern ergibt.

Beispiel 2

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch in einer Verarbeitungsmaschine «Pakoquick 24» (automatische Filmverarbeitungsmaschine, Hersteller Pako Corp. Minneapolis, Minnesota) bei 43 °C mit einem Durchlauf von 127 cm/min. in einer üblichen Fixier-Wässerungs-Trocken-Stufe verarbeitet wurde. Die gesamte Verarbeitungszeit (trocken bis trocken) betrug 84 Sekunden. Die

sensitometrischen Messungen hatten die folgenden Ergebnisse:

Verwendeter Entwickler	Unterlage und Schleier	Sensitometrie rel. Empfindlichkeit	Gradient
Vergleichsprobe	0,06	100	4,7
Chemco Powermatic	0,06	83	4,9
Gemäss der Erfindung	0,06	185	8,2

Der im Entwickler gemäss der Erfindung verarbeitete Filmstreifen hatte den hohen Gradienten und den geringen Schleier, die zur Erzeugung überlegener Rasterpunkte notwendig sind, während mit den Filmen, die in Entwicklern, die dem Entwickler gemäss der Erfindung ähnlich waren, verarbeitet wurden, kein genügend hoher Gradient erzielt wurde, um eine annehmbare Punktqualität zu erreichen.

Beispiel 3

Eine Vorratsentwicklerlösung der folgenden Zusammensetzung wurde hergestellt:

Wasser	750 ml
Kalliumsulfid	45 g
Hydrochinon	15 g
Kaliumbromid	2,25 g
Phenidon	0,15 g
5-Nitroindazol	0,3 g
Äthylenglykol	71 g
Wasser zur Auffüllung auf	950 ml

Aliquote Teile dieses Entwicklers wurden entnommen und mit den nachstehend genannten Verbindungen auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. In jedem Fall wurde der pH-Wert zwischen 10 und 12 gehalten. Filmproben (siehe Beispiel 1) wurden in den Entwicklern verarbeitet (32 °C, 30 Sekunden). Mit den entwickelten, fixierten und gewässerten Prüflingen wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

Probe	Sensitometrie Unterlage und Schleier	Rel. Empfindlichkeit	Gradient
Vergleichsprobe, ohne Alkalizusatz	0,02	zu niedrig zur Berechnung	
pH-Einstellung mit KOH	0,03	100	7,3
pH-Einstellung mit Diäthanolamin	0,03	107	8,0
pH-Einstellung mit Monoäthanolamin	0,04	151	9,6
pH-Einstellung mit Triäthanolamin	0,07	151	9,4

Überlegene Ergebnisse werden erhalten, wenn Alkanolamine zur richtigen Einstellung des pH-Wertes des Entwicklers gemäss der Erfindung verwendet werden.

Beispiel 4

Zur Ermittlung der Wirksamkeit dieser Entwicklerlösung ohne Schleierverhütungsmittel wurde die folgende Vorratslösung hergestellt:

Wasser	700 ml
Kalliumsulfid	45 g

Diäthanolamin	75 g
Hydrochinon	15 g
Kaliumbromid	2,25 g
Phenidon	0,15 g
Äthylenglykol	61 g
Wasser zur Auffüllung auf	925 ml

Zu aliquoten Teilen dieser Lösung wurden verschiedene Schleierverhütungsmittel in einer Konzentration, die etwa 0,3 g/l Entwickler entsprach, gegeben. In diesen Entwicklern wurden Filme auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise verarbeitet (32 °C, 30 Sekunden). Mit den fixierten, gewässerten und getrockneten Prüflingen wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

Probe	Sensitometrie Unterlage und Schleier	Rel. Empfindlich- keit	Gradient
Vergleichsprobe ohne Schleierverhütungsmittel	0,15	100	5,2
5-Nitroindazol	0,04	100	9,4
6-Nitroindazol	0,05	90	7,3
5-Nitrobenzimidazol	0,04	61	6,4

Da geringer Schleier und hoher Gradient notwendig sind, um die erforderliche Punktqualität zu erzielen, ist aus diesem Beispiel ersichtlich, dass genaue gegenseitige Abstimmung von Entwickleraktivität und Gradient und Schleier notwendig ist, um die gewünschten Ergebnisse zu erreichen.

Beispiel 5

Drei Probestreifen eines lithographischen Films, der mit einer Chlorbromsilberemulsion (die etwa 70 Mol-% AgCl und etwa 30 Mol-% AgBr enthielt, durch Digestion und Gold- und Schwefelsalze auf optimale Empfindlichkeit gebracht worden war und einen orthochromatischen Sensibilisierungsfarbstoff enthielt) hergestellt worden war, wurden durch eine Grautreppe mit einem Keilfaktor von $\sqrt{2}$ und einen Kreuzraster mit 120 Linien auf einer Robertson-Kamera belichtet (Xenon-Lichtquelle durch einen UV-Absorber «W-2 Mylar»). Die Hauptbelichtung wurde in der nachstehend genannten Weise vorgenommen. Ferner wurde eine zweite «Blitzbelichtung» mit einer Blitzlampe, die mit einem Gelbfilter der Serie 00 und einem Filter mit der Neutraldichte 1,0 versehen war, vorgenommen. Die Dauer dieser Belichtung ist ebenfalls nachstehend genannt.

Jede Probe wurde dann in der Entwicklungsmaschine wie folgt verarbeitet:

Belichtungszeit, Sek.	Entwicklung		Temp., °C	
Probe	Hauptbelichtung	Blitzbelichtung	Zeit, Sek.	
1	40	25	22,5	42,2
2	19	50	18	43,3
3	22	65	18	43,3

Der Entwickler in der für die Probe 1 verwendeten Entwicklungsmaschine hatte die folgende Zusammensetzung:

Wasser	750 ml
Kaliumsulfid	225 g
Kaliumhydroxyd	27 g
Phenidon	1 g
Hydrochinon	56 g
Benzotriazol	4,02 g
Äthylenglykol	95 ml
Natriumcarbonat	20 g
KBr	10 g
H ₂ O zur Auffüllung auf	1 Liter
pH	10,9

Dieser Entwickler enthielt ferner die dem Fachmann bekannten Netzmittel, Konservierungsmittel usw. Eine Standard-Fixierlösung (wässriges Natriumthiosulfat) wurde ebenfalls für die Verarbeitung dieser Probe verwendet.

Die Proben 2 und 3 wurden in dem Entwickler mit der in Beispiel 1 genannten Zusammensetzung verarbeitet. Für die Probe 2 wurde die gleiche Fixierlösung wie für die Probe 1 verwendet, während für die Probe 3 die gleiche Fixierlösung verwendet wurde, die jedoch zusätzlich 22,4 ml/l einer 48%igen wässrigen Lösung von Ammoniumferriäthylendi-aminettraessigsäure (EDTA) (Ciba-Geigy Corp.) pro Liter als Bleichmittel enthielt. Die Punktqualität jeder Probe wurde bewertet, wobei die folgenden Ergebnisse erhalten wurden:

Probe	Punktqualität
1	Unannehmbar, gezackt, keine Dichte in den Schattenpunkten (5 bis 10%). Weiche Kanten. Stark verschleiert.
2	Gute Qualität, scharfe Ränder, leicht verschleiert.
3	Ausgezeichnete Qualität, scharfe Ränder, ganz gering verschleiert.

Dieser Versuch veranschaulicht die Eignung des Entwicklers gemäss der Erfindung und seine Fähigkeit, gute bis ausgezeichnete Punktqualität bei der Halbtonverarbeitung her- vorzubringen.

Beispiel 6

Proben des in Beispiel 5 beschriebenen Films wurden auf die in Beispiel 5 beschriebene Weise belichtet. Diese belichteten Proben wurden in der Schale in den folgenden Entwicklerlösungen entwickelt:

A: Vergleichsentwickler gemäss Beispiel 5

B: Chemoco Powermatic

C: Entwickler gemäss der Erfindung (wie in Beispiel 1)

Zwei Probestreifen wurden in jeder Entwicklerlösung entwickelt (32 °C, 30 Sekunden). Je eine Probe wurde in üblicher Weise (32 °C, 30 Sekunden) und eine Probe in der in Beispiel 5 beschriebenen Bleichfixierlösung (jedoch mit 12 ml/l) fixiert. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten.

Dieses Beispiel veranschaulicht die Wirkung des Bleichfixierbades. Alle Entwickler ergaben verbesserte Punktqualität, wenn in diesem Bad fixiert wurde, jedoch wurde die überlegene Punktqualität nur durch den Entwickler gemäss der Erfindung erzeugt.

Entwickler	Fixierbad	Unterlage Schleier	Sensitometrie rel. Empfindlichkeit (bei $D=3,5$)	Δ Gradient (3,5-0,3)	Punktqualität*
A	Standard	0,03	100	4,5	10
A	+ Bleichfixierbad	0,03	70	4,8	8-9
B	Standard	0,03	124	4,8	6
B	+ Bleichfixierbad	0,02	100	5,7	5-6
C	Standard	0,03	237	8,4	4
C	+ Bleichfixierbad	0,03	175	8,9	3-4

* Die Punktqualität wird auf einer Skala von 1 bis 10 bewertet, wobei die Bewertungsziffer 1 die beste und die Bewertungsziffer 10 die schlechteste Punktqualität bedeutet.