


Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

644 958

(21) Gesuchsnummer: 2476/79	(73) Inhaber: Minnesota Mining and Manufacturing Company, Saint Paul/MN (US)
(22) Anmeldungsdatum: 15.03.1979	
(30) Priorität(en): 15.03.1978 IT 48447/78 19.01.1979 IT 47714/79	(72) Erfinder: Carlo Marchesano, Savona (IT)
(24) Patent erteilt: 31.08.1984	
(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.08.1984	(74) Vertreter: E. Blum & Co., Zürich

(54) Entwickler für die Verwendung in der Farbphotographie, Verfahren zu dessen Herstellung und Zusammensetzung zur Durchführung dieses Verfahrens.

(57) Ein Entwickler für die Verwendung in der Farbphotographie, der in einer Mehrzahl von konzentrierten Zusammensetzungen abgepackt ist. Eine erste konzentrierte Zusammensetzung ist eine Flüssigkeit, welche frei von Wasser ist, und eine p-Phenylendiaminverbindung, die als Entwickler wirkt, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, enthält. Die zweite getrennt abgepackte Zusammensetzung ist eine alkalisch wässrige Lösung. Gegebenfalls ist noch eine dritte flüssige konzentrierte Zusammensetzung anwesend, die eine Hydroxylaminverbindung gelöst enthält, vorzugsweise ebenfalls in einem wasserfreien Lösungsmittel.

Die erfindungsgemässen Entwickler sind sehr beständig und aus ihnen lässt sich durch einfaches Vermischen mit Wasser rasch das Entwicklerbad für die Farbphotographie herstellen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Entwickler für die Verwendung in der Farbphotographie, abgepackt in einer Mehrzahl von konzentrierten Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass eine erste konzentrierte Zusammensetzung eine flüssige Zusammensetzung ist, welche im wesentlichen frei von Wasser ist und eine p-Phenylendiamin-Verbindung in einem organischen Lösungsmittel gelöst enthält, und eine zweite Zusammensetzung eine alkalisch wässrige Lösung ist.

2. Entwickler gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er in einer Mehrzahl konzentrierter Zusammensetzungen abgepackt ist, die schnell mit Wasser mischbar sind, und dass die erste konzentrierte Flüssigkeit ausserdem in dem organischen Lösungsmittel ein oxydationshemmendes Mittel gelöst enthält.

3. Entwickler gemäss Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Zusammensetzung als oxydationshemmendes Mittel eine Sulfidverbindung enthält und dass gegebenenfalls auch in der zweiten wässrigen, flüssigen Zusammensetzung eine Sulfidverbindung enthalten ist.

4. Entwickler nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Zusammensetzung als oxydationshemmendes Mittel eine Hydroxylaminverbindung enthält.

5. Entwickler nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erste konzentrierte Zusammensetzung als oxydationshemmendes Mittel eine Ascorbinsäureverbindung enthält und gegebenenfalls ausserdem eine Sulfidverbindung.

6. Entwickler gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine dritte flüssige konzentrierte Zusammensetzung anwesend ist, die eine Hydroxylaminverbindung enthält, wobei diese vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel enthalten ist, welches im wesentlichen frei von Wasser ist.

7. Entwickler gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das in der ersten konzentrierten Zusammensetzung anwesende organische Lösungsmittel aus der Klasse ausgewählt wird, die zweiwertige Alkohole, mehrwertige Alkohole und Polyoxyäthylenglycole oder Mischungen davon umfasst, wobei ein bevorzugtes Lösungsmittel Äthylenglycol ist.

8. Verfahren zur Herstellung des in einer Mehrzahl von konzentrierten Zusammensetzungen abgepackten Entwicklers für die Verwendung in der Farbphotographie gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine p-Phenylendiamin-Verbindung in einem im wesentlichen wasserfreien organischen Lösungsmittel, unter Bildung einer konzentrierten Zusammensetzung, löst und diese abpackt und als zweite konzentrierte Zusammensetzung eine alkalisch wässrige Lösung herstellt und abpackt.

9. Konzentrierte flüssige Zusammensetzung zur Durchführung des Verfahrens gemäss Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine p-Phenylendiamin-Verbindung gelöst in einem organischen Lösungsmittel, welches im wesentlichen frei von Wasser ist, enthält.

10. Konzentrierte Zusammensetzung gemäss Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem ein oxydationshemmendes Mittel enthält und dass die eingesetzte p-Phenylendiamin-Verbindung vorzugsweise 4-Amino-N-äthyl-N-(β -methansulfonamidoäthyl)-m-toluidin ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Entwickler für die Verwendung in der Farbphotographie, der in einer Mehrzahl von konzentrierten Zusammensetzungen abgepackt ist. Diese konzentrierten Zusammensetzungen müssen dann vor der Verwendung mit Wasser verdünnt werden, wobei man

gebrauchsfertige Bäder für die Entwicklung von Farbphotographien erhält.

Bisher bekannte Entwicklerlösungen für die Verwendung in der Farbphotographie enthalten eine p-Phenylendiamin-Verbindung, die als Entwickler dient, durch welchen belichtete Silberhalogenide oxydiert werden, wodurch sie mit einem Farbkuppler reagieren und eine Farbe bilden, gelöst in einer wässrigen Lösung und zusätzlich zu diesen Farbentwicklern noch verschiedene weitere Komponenten.

Derartige Komponenten schliessen normalerweise oxydationshemmende und alkalischstellende Mittel und verschiedene zusätzliche Verbindungen, wie zum Beispiel Puffermittel und Calcium-Bindemittel, ein (siehe beispielsweise die US-Patentschriften Nr. 2 656 273, 3 462 269, 3 201 246, 3 214 654, 3 994 730, die französische Patentschrift Nr. 2 351 036 und Research Disclosure 13410, 1975) sowie optische Aufheller (wie beispielsweise in Research 17643-V, 1978 beschrieben) wie auch andere bekannte Entwicklungsmodifikatoren, wie sie zum Beispiel im oben zitierten Research Disclosure 17634 (1978), und zwar insbesondere im Abschnitt XXI, beschrieben wurden. Besonders zu erwähnen sind, weil sie kritische Komponenten sind, die genannten oxydationshemmenden Verbindungen sowie Benzylalkohol, welcher normalerweise angewandt wird als Entwicklungsbeschleuniger bei Entwicklern für farbphotographische Papierfilme (wie dies beispielsweise in der US-Patentschrift Nr. 3 304 925 beschrieben ist).

Der pH-Wert einer gebrauchsfertigen Entwicklerlösung wird im allgemeinen erhalten, indem man eine Mehrzahl konzentrierter Zusammensetzungen (vorzugsweise flüssige, wässrige Zusammensetzungen) mit Wasser vermischt, von welchen eine Säure (beispielsweise diejenige, die die p-Phenylendiamin-Verbindung enthält) ist und wobei eine andere basisch ist. Übliche pH-Werte reichen üblicherweise von 10 bis 11,5, abhängig sowohl vom Film (positiv, negativ, Papier und Umkehrfilm) wie auch vom angewandten Entwickler.

Es ist auf dem Markt der Chemikalien für die Farbphotographieentwicklung wichtig, dass derartige wässrige Lösungen von p-Phenylendiamin-Entwicklermitteln und zusätzlichen Komponenten, die aus konzentrierten Zusammensetzungen hergestellt werden, leicht mit Wasser zu mischen sind, wobei diese Zusammensetzungen unter den verschiedensten Lagerbedingungen stabil sein müssen (die Stabilitätsprobleme sind insbesondere kritisch, soweit sie sich auf die p-Phenylendiamin-Verbindung beziehen). Da es nicht möglich ist, eine einzige konzentrierte Zusammensetzung der Entwicklerlösung als solche (sowohl aus Löslichkeits- wie auch Stabilitätsgründen) herzustellen, ist es eine normale Verfahrensweise nach dem Stand der Technik geworden, in verschiedene Gruppen von Komponenten zu unterteilen und diese zu konfektionieren. Diese müssen mit Wasser vermischt werden, um ein gebrauchsfertiges Bad herzustellen.

Derartige Gruppen oder Zusammensetzungen enthalten im allgemeinen eine oder mehrere Komponenten des Entwicklerbades sowohl in flüssiger als auch in fester Form. Unter diesen erstrebenswerten Konfektionierungszielen können zwei als besonders wichtig für diese genannten Gruppen oder Zusammensetzungen herausgestrichen werden, wobei die erste Forderung besteht, dass sowenig als möglich verschiedene einzelne Zusammensetzungen angewandt werden sollen und die zweite Forderung besteht, dass die vorhandenen Zusammensetzungen stabil gegenüber den verschiedensten Transport- und Lagerbedingungen sein sollen.

Eine dritte erwünschte Eigenschaft der genannten Zusammensetzungen besteht darin, dass sie flüssig sind und sich mit Wasser mischen, ohne dass irgendein länger dauerndes Rühren notwendig ist.

Bezüglich der Verbraucherwünsche wäre es insbesondere vorteilhaft, einen abgepackten Entwickler für die Farbphoto-

graphie zur Verfügung zu stellen, der aus konzentrierten Zusammensetzungen aufgebaut ist, welche alle der drei oben genannten wünschenswerten Eigenschaften aufweisen.

Obwohl bisher viele Untersuchungen und Versuche unternommen wurden, um einen derartigen Entwickler bereitzustellen, sind bisher noch keine zufriedenstellenden Ergebnisse erreicht worden. In der US-Patentschrift Nr. 3 615 572 wird eine vorgefertigte Entwicklerzusammensetzung beschrieben, welche aus 4 Teilen besteht, wobei im ersten Teil eine p-Phenylendiamin-Entwicklerverbindung in saurer, wässriger Lösung, die Sulfit enthält, gelöst ist und der zweite Teil Hydroxylaminsulfat enthält, der dritte ein Alkali und ein Puffermittel enthält und der vierte Benzylalkohol.

Weitere Beispiele für vorbereitete Entwicklerkonfektionen, die eine Vielzahl konzentrierter Zusammensetzungen umfassen, können in der US-Patentschrift Nr. 3 814 606 gefunden werden. Solche vorgefertigte Entwickler enthalten eine erste konzentrierte Zusammensetzung, die Benzylalkohol, Diäthylenglycol, Hydroxylamin, Hydrochlorid und Wasser enthält und eine zweite konzentrierte Zusammensetzung, die ein Alkali und ein Puffermittel in Wasser enthält, sowie eine dritte konzentrierte Zusammensetzung, welche einen Farbentwickler in Form eines trockenen Pulvers oder in saurer wässriger Lösung zusammen mit einem Sulfit enthält.

Alle diese vorbereiteten Entwickler weisen mindestens einen der folgenden Nachteile auf: a) eine zu grosse Anzahl konzentrierter Anteile; b) die genannten konzentrierten Anteile können nicht leicht mit Wasser gemischt werden; c) die genannten konzentrierten Anteile sind, wenn sie die Farb-p-Phenylendiamin-Verbindungen enthalten, unter allen Lagerungsbedingungen, die auf dem Markt auftreten, nicht sehr stabil.

Beispielsweise ist insbesondere eine vorbereitete Entwicklerzusammensetzung, die aus zwei Teilen besteht, in der US-Patentschrift Nr. 3 574 619 beschrieben. Eine derartige Zusammensetzung besteht im allgemeinen aus einem ersten Teil, welcher Wasser, Benzylalkohol, ein Äthylenglycol, einen p-Phenylendiamin-Entwickler für Silberhalogenid und ein Sulfit enthält, sowie aus einem zweiten Teil, welcher ein wässriges Alkali enthält. Die Entwicklerzusammensetzung hat jedoch gewisse Nachteile: a) Bildung einer trüben Masse während der Zugabe von Benzylalkohol zur wässrigen Lösung des Farbentwicklers und des Sulfites; b) Verschlechterung des Entwicklers, wenn die Zusammensetzung bei hohen Temperaturen gelagert wird.

Das Hauptziel der vorliegenden Erfindung war es, einen Entwickler für die Verwendung in der Farbphotographie bereitzustellen, der in einer Mehrzahl von konzentrierten Zusammensetzungen abgepackt ist, wobei dieser Entwickler bei der Lagerung beständig und schnell mit Wasser vermischbar sein soll, damit die gebrauchsfertigen Entwicklerlösungen erhalten werden. Insbesondere war man bestrebt, einen derartigen Entwickler zur Verfügung zu stellen, in dem eine minimale Anzahl an flüssigen, konzentrierten Zusammensetzungen getrennt voneinander abgepackt sind.

Überraschenderweise zeigte es sich, dass die angestrebten Ziele erreicht werden können, indem die erste konzentrierte Zusammensetzung, welche die p-Phenylendiamin-Verbindung enthält, diese gelöst in einem organischen Lösungsmittel enthält und mindestens noch eine zweite Zusammensetzung abgepackt vorhanden ist, die eine alkalische wässrige Lösung ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Entwickler für die Verwendung in der Farbphotographie, abgepackt in einer Mehrzahl konzentrierter Zusammensetzungen, der dadurch gekennzeichnet ist, dass eine erste konzentrierte Zusammensetzung eine flüssige Zusammensetzung ist, welche im wesentlichen frei von Wasser ist und eine p-Phenylendi-

amin-Verbindung in einem organischen Lösungsmittel gelöst enthält, und eine zweite Zusammensetzung eine alkalisch wässrige Lösung ist.

Der erfindungsgemässe Entwickler kann also gegebenfalls nur zwei getrennt voneinander abgepackte Zusammensetzungen aufweisen, die beide Lösungen sind.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsart der Erfindung ist der Entwickler in einer Mehrzahl konzentrierter Zusammensetzungen abgepackt, die sämtliche schnell mit Wasser mischbar sind, wobei die erste konzentrierte Flüssigkeit in dem organischen Lösungsmittel ausserdem noch ein oxydationshemmendes Mittel gelöst enthält.

Gemäss einer speziell bevorzugten Ausführungsart der Erfindung enthält die erste Zusammensetzung als oxydationshemmendes Mittel eine Sulfitverbindung, wobei gegebenenfalls auch in der zweiten wässrigen, flüssigen Zusammensetzung eine Sulfitverbindung enthalten ist.

Gemäss einer anderen bevorzugten Ausführungsart der Erfindung enthält die erste Zusammensetzung als oxydationshemmendes Mittel eine Hydroxylaminverbindung.

Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsart der Erfindung enthält die erste konzentrierte Zusammensetzung als oxydationshemmendes Mittel eine Ascorbinsäureverbindung und gegebenenfalls ausserdem eine Sulfitverbindung.

In den erfindungsgemässen Entwicklern kann zusätzlich zu den beiden konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen noch eine dritte flüssige konzentrierte Zusammensetzung anwesend sein, die eine Hydroxylaminverbindung enthält, wobei diese vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel enthalten ist, welches im wesentlichen frei von Wasser ist.

Das in der ersten konzentrierten Zusammensetzung angewendete organische Lösungsmittel ist vorzugsweise aus der Klasse ausgewählt, die zweiwertige Alkohole, mehrwertige Alkohole und Polyoxyäthylenglycole oder Mischungen davon umfasst. Dabei ist Äthylenglycol ein speziell bevorzugtes Lösungsmittel.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen Entwicklers für die Verwendung in der Farbphotographie, der in einer Mehrzahl von konzentrierten Zusammensetzungen abgepackt ist. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine p-Phenylendiamin-Verbindung in einem im wesentlichen wasserfreien organischen Lösungsmittel, unter Bildung einer konzentrierten Zusammensetzung löst und diese abpackt und als zweite konzentrierte Zusammensetzung eine alkalisch wässrige Lösung herstellt und abpackt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine konzentrierte flüssige Zusammensetzung zur Durchführung dieses Herstellungsverfahrens. Diese Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie eine p-Phenylendiamin-Verbindung, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, welches im wesentlichen frei von Wasser ist, enthält.

Vorzugsweise enthält eine derartige konzentrierte Zusammensetzung ausserdem ein oxydationshemmendes Mittel. Die in ihr enthaltene p-Phenylendiamin-Verbindung ist vorzugsweise 4-Amino-N-äthyl-N-(β -methansulfonamidoäthyl)-m-toluidin.

Die in den erfindungsgemässen Entwicklern eingesetzten p-Phenylendiamin-Verbindungen sind zu diesem Zwecke üblicherweise eingesetzte, in der Literatur beschriebene Verbindungen. Ihre genaue chemische Struktur hängt von dem Material für die Farbphotographie, beispielsweise dem Farbfilm, ab, der mit dem Entwickler entwickelt werden soll. Typische, im Handel erhältliche Produkte, die auch in den erfindungsgemässen Entwicklern verwendet werden können, sind die folgenden:

2-Amino-5-diäthylaminotoluolhydrochlorid (im allgemeinen als CD2 bezeichnet) kann für Entwicklerbäder für Farb-

positivfilme verwendet werden. Das 4-Amino-N-äthyl-N-(β -methansulfonamidoäthyl)-m-toluidin-sesquisulfat-mono-hydrat (im allgemeinen als CD3 bezeichnet) kann für Entwicklerbäder für Farbpapier und Umkehrfilme verwendet werden. Das 4-Amino-3-methyl-N-äthyl-N-(β -hydroxyäthyl)-anilinsulfat (im allgemeinen als CD4 bezeichnet) kann im allgemeinen für Entwicklerbäder für Farbnegativfilme verwendet werden.

Die oxydationshemmenden Mittel, die vorzugsweise in einem Entwickler enthalten sind, liegen vorteilhafterweise mindestens teilweise zusammen mit der p-Phenylendiamin-Verbindung in der konzentrierten Zusammensetzung vor. Sie können irgendwelche, die nach dem Stand der Technik bekannt sind, sein, und insbesondere wird für diesen Zweck beispielsweise Alkylsulfid und Methabisulfid sowie irgendwelche Schwefelverbindungen, die Sulfitionen in wässriger Lösung bilden können, Hydrazin und Hydroxylaminsalze, wie zum Beispiel Hydroxylaminsulfat und Hydrochlorid, Ascorbinsäure, Stereoisomere und Diastereoisomere von Ascorbinsäure und deren zuckerähnliche Derivate, Glycin, Hydroxyaceton (üblicherweise bekannt als «Acetol»); ähnliche Verbindungen wurden in der US-Patentschrift Nr. 3 615 503 beschrieben), Carbohydrazide, Phenylhydrazidsalze, wie zum Beispiel Phenylhydrazinsulfonsäure, Phenoxyphenylhydrazinsulfonsäure, wie auch diejenigen, welche hauptsächlich für verschiedene Zwecke verwendet werden, wie zum Beispiel Verbindungen, wie sie üblicherweise bei Schwarz-Weiss-Entwicklermitteln angewandt werden, die als oxydationshemmende Mittel angewandt werden können aufgrund ihrer Reduktionseigenschaften, wie zum Beispiel Methol und andere substituierte Paraminophenole, Hydrochinonverbindungen und Phenidone (siehe ebenso L.F.A. Mason, *Photographic Processing Chemistry*, Focal Press, Seite 36 [1966]) verwendet.

Nach dem Stand der Technik wurden einige Regeln aufgestellt bezüglich der Verwendung von oxydationshemmenden Substanzen, welche klar aussagen, dass man Hydroxylaminverbindungen (wenn sie verwendet werden) nicht in der gleichen konzentrierten (wässrigen) Zusammensetzungen anwenden soll, welche die p-Phenylendiamin-Verbindung enthält (aufgrund von Stabilitätsproblemen) und ebenso soll man sie nicht zusammen mit Sulfitverbindungen verwenden (aufgrund von sensitometrischen Problemen).

Ein Resultat der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass Hydroxylamin in der im wesentlichen nichtwässrigen Lösung, die p-Phenylendiamin-Verbindung enthält, enthalten sein kann, ohne dass irgendwelche speziellen nachteiligen Effekte auftreten, und als zweites Resultat ergibt sich, dass Hydroxylamin selbst mit Sulfit kombiniert werden kann, ohne dass irgendwelche nachteiligen Effekte auftreten, wie sie bisher beobachtet wurden (vorzugsweise wird das Sulfit zuerst im organischen Lösungsmittel gelöst, und sodann werden nacheinander die p-Phenylendiamin-Verbindung und die Hydroxylaminverbindung unter vermindertem Druck zugegeben, um gegebenenfalls gebildetes SO₂ abzusaugen).

Es hat sich weiter herausgestellt, dass Ascorbinsäure und Acetol insbesondere wirksam sind, wenn sie in der konzentrierten (im wesentlichen) nichtwässrigen Lösung gemäss der vorliegenden Erfindung angewandt werden und geeigneterweise Sulfit als oxydationshemmendes Mittel für die Anwendung zusammen mit der p-Phenylendiamin-Verbindung ersetzen können, selbst wenn sie mit niedrigen Konzentrationen (von 0,015 bis 5 und vorzugsweise von 0,15 bis 1,5 g/l Ascorbinsäure und von 0,3 bis 10 g Acetol) angewandt werden. Als insbesondere nützlich erwies sich die Kombination von p-Phenylendiamin-Verbindung mit Hydroxylamin und Ascorbinsäure und/oder Acetol, um zu sehr stabilen konzentrierten erfindungsgemässen Zusammensetzungen zu gelangen.

Alternativerweise kann selbstverständlich, wenn Hydroxylamin als nötig erachtet wird, aber seine Kombination mit der p-Phenylendiamin-Verbindung in der gleichen konzentrierten Zusammensetzung vermieden werden soll, das Sulfit (oder die Ascorbinsäure oder ein anderes oxydationshemmendes Mittel) zusammen mit der p-Phenylendiamin-Verbindung in der konzentrierten organischen Zusammensetzung enthalten sein, welche in Wasser mit der erfindungsgemässen wässrigen Zusammensetzung gemischt wird und das Hydroxylamin in einer dritten konzentrierten Zusammensetzung enthalten sein kann, welche entweder in einem organischen Lösungsmittel oder in Wasser gelöst ist, und zwar vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls zusätzliche Komponenten des Entwicklers enthalten. In der Tat hat es sich gemäss der vorliegenden Erfindung herausgestellt, dass es sehr leicht ist, mit Wasser eine organische konzentrierte Lösung der verschiedenen Entwicklerkomponenten wohl anorganischer wie organischer Natur zu vermischen.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung soll bevorzugt das ausgewählte organische Lösungsmittel neutral sein und leicht und vollständig mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar sein. Es ist weiterhin wesentlich, dass es nicht mit irgendeiner Komponente der Entwicklerzusammensetzung oder dem photographischen Film reagiert, wodurch sich Produkte bilden, die nachteilige photographische Effekte aufweisen. Die ausgewählten organischen Lösungsmittel müssen darüber hinaus die p-Phenylendiaminsäuresalze und andere Salze, ohne dass Wasser anwesend ist, lösen. Unter den verschiedenen bekannten organischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Äthylenglycol, Methanol, Dioxan, Äthylenglycolmonoäthyläther, Formamid, Dimethylformamid, Methylsulfoxid und Acetonitril wurden diejenigen ausgewählt, welche in der Farbphotographie als nichttoxische Produkte bekannt sind. Dementsprechend können die bevorzugten organischen Lösungsmittel aus der Klasse der zweiwertigen Alkohole (wie zum Beispiel Äthylenglycol oder Trimethylenglycol), mehrwertigen Alkohole (wie zum Beispiel Glycerin) und Polyoxyäthylenglycolen (wie zum Beispiel Diäthylenglycol oder Triäthylenglycol) oder Mischungen aus diesen Verbindungen ausgewählt werden. Derartige Lösungsmittel können in der Tat die Säuresalze von p-Phenylendiamin-Verbindungen und einige weitere Komponenten des Entwicklers in ausreichenden Mengen für die Zwecke der vorliegenden Erfindung in geeigneter Weise lösen, und sie zeigen keinerlei toxische Eigenschaften.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung muss die Lösung im ausgewählten organischen Lösungsmittel im wesentlichen eine nichtwässrige Lösung sein, wobei der totale Wassergehalt nicht höher als 5% des Totalvolumens der Lösung sein darf. Es hat sich im Zusammenhang mit Experimenten gemäss der vorliegenden Erfindung herausgestellt, dass die konzentrierte organische Zusammensetzung, welche die p-Phenylendiamin-Verbindung enthält, unter gewissen Lagerbedingungen nicht stabil ist (welche normalerweise im Vertrieb auftreten), wenn der Wassergehalt höher als 5% des Totalvolumens der Lösung ist. Das Resultat derartiger Instabilität gegenüber der Lagerung besteht darin, dass die konzentrierten Zusammensetzungen nachdunkeln und sich Niederschläge bilden und dadurch eine Verschlechterung der Kapazität des fertiggestellten Entwicklerbades auftritt und eine deutliche Bildung öligter Substanzen, die in einem derartigen gebrauchsfertigen Bad unlöslich sind. Dementsprechend sollte der Wassergehalt, welcher in diesen genannten Zusammensetzungen enthalten ist, so klein wie möglich sein. Wenn auch die maximale Menge 5% umfasst, ist es bevorzugt, dass das enthaltene Wasser weniger als 3% der Menge ausmacht.

Ein weiterer bevorzugter erfindungsgemässer Entwickler enthält nur zwei konzentrierte Zusammensetzungen, wobei vorzugsweise die genannte flüssige konzentrierte Zusammensetzung, die im wesentlichen frei von Wasser ist, die p-Phenylendiamin-Verbindung, eine Hydroxylaminverbindung, Benzylalkohol und eine Verbindung, wie zum Beispiel eine Sulfitverbindung, eine Ascorbinsäureverbindung, eine acetolartige Verbindung, und zwar vorzugsweise eine Ascorbinsäure, enthält.

Bisher bevorzugte erfindungsgemässe Entwickler enthalten, zusätzlich zu der ersten und der zweiten getrennt abgepackten flüssigen Zusammensetzungen noch eine dritte, getrennt abgepackte, konzentrierte, flüssige Zusammensetzung, die eine Hydroxylaminverbindung, gelöst in Wasser oder vorzugsweise gelöst in einem organischen Lösungsmittel, enthält. Auch hier sind die weiter vorne genannten organischen Lösungsmittel bevorzugt, und zwar insbesondere zweiwertige oder mehrwertige Alkohole und Polyäthylenglycole, sowie Mischungen davon, und insbesondere Äthylenglycol.

Die konzentrierten, flüssigen Zusammensetzungen, die beim erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung der Entwickler eingesetzt werden, enthalten, wie bereits erwähnt wurde, eine p-Phenylendiamin-Verbindung, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, welches im wesentlichen frei von Wasser ist, vorzugsweise in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel. Vorzugsweise enthalten diese konzentrierten Lösungen zusätzlich noch eine oder mehrere weitere Verbindungen, wie zum Beispiel Hydroxylamin, Sulfit, Ascorbinsäure und/oder Acetolverbindungen, wie dies weiter oben bereits beschrieben wurde.

Speziell bevorzugt sind derartige konzentrierte Zusammensetzungen, welche als Lösungsmittel Benzylalkohol enthalten. Auch diese flüssigen Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise zusätzlich zu der p-Phenylendiamin-Verbindung noch eine weitere Komponente, und zwar vorzugsweise Hydroxylamin und/oder eine Verbindung wie zum Beispiel Sulfit, Ascorbinsäure und/oder eine acetolartige Verbindung und vorzugsweise Ascorbinsäure.

Die vorliegende Erfindung sei nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, die bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung darstellen.

Beispiel 1

Die Entwicklerbestandteile für ein farbphotographisches Papier wurden in den folgenden konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen konfektioniert, die notwendig sind, um einen Liter einer Entwicklernachfülllösung, die gebrauchsfertig ist, herzustellen:

Zusammensetzung A:	
Äthylenglycol	50 ml
Hydroxylaminhydrochlorid	2,75 g
Kaliummetabisulfit	1 g
CD3	7 g
Optiblanc AC (optischer Aufheller, Vertrieb in Italien bei Sigma)	2,5 g
Benzylalkohol	18,3 ml

Die Komponenten wurden nacheinander und vollständig im Äthylenglycol in der angegebenen Reihenfolge gelöst, bis ein Volumen von 77 ml erhalten wurde.

Zusammensetzung B:	
Wasser	30 ml
KOH 35%	7 ml
Diäthylentriaminpentaessigsäure	1,6 g
Kaliummetabisulfit	1,45 g
Kaliumcarbonat	32 g

Beispiel 2

Die Entwicklerkomponenten für farbphotographisches Papier wurden in den folgenden konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen konfektioniert, die nötig sind, um einen Liter einer Entwicklernachfülllösung herzustellen, die gebrauchsfertig ist:

Zusammensetzung A:	
Äthylenglycol	42 ml
Benzylalkohol	18,3 ml
Hydroxylaminhydrochlorid	2,75 g
Natriummetabisulfit	0,9 g
CD3	7 g
Optiblanc AC	2,5 g

Die Komponenten wurden nacheinander und vollständig in Äthylenglycol in der angegebenen Reihenfolge gelöst, bis ein Volumen von 67,5 ml erhalten wurde.

Zusammensetzung B:

Die gleiche Zusammensetzung, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 3

Die Entwicklerkomponenten für farbphotographisches Papier wurden in den folgenden konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen konfektioniert, die nötig sind, um einen Liter einer gebrauchsfertigen Entwicklernachfülllösung herzustellen.

Zusammensetzung A:	
Äthylglycol	30 ml
Glycerin	5 ml
Natriummetabisulfit	0,9 g
Benzylalkohol	18,3 ml
Hydroxylaminhydrochlorid	2,75 g
Optiblanc AC	2,5 g
CD3	7 g

Die Komponenten wurden nacheinander und vollständig in Äthylenglycol und in Glycerin in der angegebenen Reihenfolge gelöst, bis man ein Volumen von 58 ml erhielt.

Zusammensetzung B:

Die gleiche Zusammensetzung, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiele 4, 5, 6, 7 und 8

Die Entwicklerkomponenten für farbphotographisches Papier wurden in den konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen konfektioniert, um 1 Liter gebrauchsfertige Entwicklernachfülllösung herzustellen, wobei die erste Zusammensetzung die gleiche ist, wie die Zusammensetzung A aus Beispiel 2, jedoch folgende Lösungsmittel aufwies, anstelle von 42 ml Äthylenglycol:

Beispiel	Lösungsmittel	Menge	Totalvolumen
4	Äthylenglycol	20 ml	50 ml
5	Triäthylenglycol	50 ml	85 ml
6	Äthylenglycol/ Glycerin	15/30 ml	80 ml
7	Diäthylenglycol	50 ml	86 ml
8	Propylenglycol	80 ml	110 ml

Die Zusammensetzung B in jedem Beispiel war die gleiche wie in Beispiel 2.

Beispiel 9

Die Entwicklerkomponenten für farbphotographisches Papier wurden in zwei konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen konfektioniert, die nötig waren, um einen Liter gebrauchsfertige Entwicklernachfülllösung herzustellen.

Zusammensetzung A:

Sie wurde hergestellt, indem man eine Mischung von 20 ml Äthylenglycol und 1,2 g Natriumsulfit zu einer Lösung von 2,75 g Hydroxylaminhydrochlorid in 20 ml Äthylenglycol zugab und rührte, bis eine klare Lösung erhalten wurde, und schliesslich nacheinander und vollständig die folgenden Substanzen in der angegebenen Reihenfolge löste:

Benzylalkohol	18,3 ml
Optiblanc AC	2,5 g
CD3	7 g

In dieser Weise wurde ein Totalvolumen von 65 ml erhalten.

Zusammensetzung B:

Es handelt sich hier um die gleiche Lösung wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 10

Die Entwicklerkomponenten für farbphotographisches Papier wurden in zwei konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen konfektioniert, die ausreichen, um 1 Liter gebrauchsfertige Entwicklernachfülllösung zu erhalten:

Zusammensetzung A:	
Äthylenglycol	42 ml
Optiblanc AC	2,5 g
Benzylalkohol	18,3 ml
Natriummetabisulfit	0,9 g
CD3	7 g
Hydroxylaminhydrochlorid	2,75 g

Die Komponenten wurden nacheinander und vollständig in der angegebenen Reihenfolge gelöst, wodurch man ein Totalvolumen von 67,5 ml erhielt.

Zusammensetzung B:

Wasser	24 ml
KOH 35%	8 ml
Diäthylentriaminpentaessigsäure	1,6 g
Diaminpropanoltetraessigsäure	1,5 g
Kaliummetabisulfit	1,45 g
Kaliumcarbonat	32 g

Beispiel 11

Die Entwicklerkomponenten für farbphotographisches Papier wurden in zwei konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen konfektioniert, die nötig waren, um einen Liter an gebrauchsfertiger Entwicklernachfülllösung herzustellen.

Zusammensetzung A:	
Äthylenglycol	42 ml
Optiblanc AC	2,5 g
Benzylalkohol	18,3 ml
Ascorbinsäure	0,05 g
CD3	7 g
Hydroxylaminhydrochlorid	2,75 g

Die Komponenten wurden nacheinander und vollständig in Äthylenglycol in der angegebenen Reihenfolge gelöst, wodurch man Totalvolumen von 67,5 ml erhielt.

Zusammensetzung B:

Wasser	24 ml
KOH 35%	8,8 ml
Diäthylentriaminpentaessigsäure	1,6 ml
Diaminpropanoltetraessigsäure	1,5 g
Kaliummetabisulfit	2 g
Kaliumcarbonat	32 g

Beispiel 12

Die Entwicklerkomponenten für farbphotographisches Papier wurden in zwei konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen konfektioniert, wobei die erste Zusammensetzung entsprechend der Zusammensetzung A von Beispiel 11 war, jedoch nur 0,028 g Ascorbinsäure enthielt, und die zweite Zusammensetzung die gleiche wie Zusammensetzung B aus Beispiel 11 war, und die Mengen beider Zusammensetzungen derartig waren, dass 1 Liter gebrauchsfertiger Entwicklernachfülllösung erhalten wurde.

20 Beispiele 13, 14, 15, 16, 17 und 18

Die Entwicklerkomponenten für farbphotographisches Papier wurden in zwei konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen konfektioniert, wobei die erste Zusammensetzung die gleiche war wie Zusammensetzung B in Beispiel 11, jedoch unter Anwendung der folgenden Verbindungen anstelle von Ascorbinsäure:

Beispiel	Lösungsmittel	Menge	Totalvolumen
30 13	1-Hydroxyaceton	0,3 ml	67,5 ml
14	Hydrochinon	0,025 g	67,5 ml
15	1-Phenyl-3-pyrazolidin	0,025 g	67,5 ml
35 16	1-Phenyl-3-pyrazolidin	0,010 g	67,5 ml
17	4,4-Dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolidin	0,025 g	67,5 ml
40 18	Methol	0,025 g	67,5 ml

und die zweite Zusammensetzung war in allen Beispielen die gleiche, wie Zusammensetzung B in Beispiel 11. Die Menge der beiden Zusammensetzungen aus jedem Beispiel reichte aus, um 1 Liter einer gebrauchsfertigen Entwicklernachfülllösung herzustellen.

Beispiel 19

Die Entwicklerkomponenten für farbphotographisches Papier wurden in drei konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen konfektioniert, die ausreichten, um einen Liter einer gebrauchsfertigen Entwicklernachfülllösung herzustellen:

Zusammensetzung A:	
Äthylenglycol	20,5 ml
Hydroxylaminhydrochlorid	2,75 g
Optiblanc AC	2,5 g

Diese Zusammensetzung wies ein Totalvolumen von 25 ml auf.

Zusammensetzung B:	
Äthylenglycol	28 ml
Benzylalkohol	18,3 ml
Natriummetabisulfit	0,9 g
CD3	7 g

Diese Zusammensetzung wies ein Totalvolumen von 50 ml auf.

Zusammensetzung C:

Es wurde die gleiche Zusammensetzung wie Zusammensetzung B in Beispiel 10 angewandt.

Beispiel 20

Die Entwicklerkomponenten für farbphotographisches Papier wurden in drei konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen konfektioniert, welche ausreichten, um einen Liter gebrauchsfertiger Entwicklernachfülllösung zu erhalten.

Zusammensetzung A:

Äthylenglycol	10 ml
Hydroxylaminhydrochlorid	2,75 g

Die Zusammensetzung wies ein Totalvolumen von 11,8 ml auf.

Zusammensetzung B:

Äthylenglycol	42 ml
Optiblanc AC	2,5 g
Benzylalkohol	18,3 ml
Natriummetabisulfit	0,9 g
CD3	7 g

Die Zusammensetzung wies ein Totalvolumen von 67 ml auf.

Zusammensetzung C:

Es wurde die gleiche Zusammensetzung wie Zusammensetzung B aus Beispiel 10 angewandt.

Beispiel 21

Die Entwicklerkomponenten für farbphotographische Negative wurden in zwei konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen konfektioniert, die ausreichten, um einen Liter einer gebrauchsfertigen Entwicklernachfülllösung herzustellen:

Zusammensetzung A:

Äthylenglycol	70 ml
Hydroxylaminhydrochlorid	1,5 g
Natriummetabisulfit	5 g
CD4	5,3 g

Die Komponenten wurden nacheinander und vollständig in Äthylenglycol in der angegebenen Reihenfolge gelöst, wodurch man ein Totalvolumen von 76 ml erhielt.

Zusammensetzung B:

Wasser	56 ml
Diäthylentriaminpentaessigsäure	2,57 g
Kaliumcarbonat	35 g
Natriumsulfit	4,7 g
Kaliumbromid	1,1 g
Kaliumchlorid	0,3 g
Kaliumbicarbonat	3,8 g

Beispiele 22, 23, 24, 25 und 26

Die Entwicklerkomponenten für farbphotographisches Negativmaterial wurden in zwei konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen konfektioniert, wie in Beispiel 21 erfolgte, wobei die erste Zusammensetzung gleich war wie Zusammensetzung A in Beispiel 21, jedoch unter Anwendung der folgenden Substanzen anstelle von 50 ml Äthylenglycol und 1 g Natriummetabisulfit:

Beispiel	Lösungsmittel	Menge	Na ₂ S ₂ O ₅	Totalvolumen
5 22	Glycerin	40 ml	0,9 g	45 ml
23	Diäthylenglycol	80 ml	0,9 g	85 ml
24	Propylenglycol	80 ml	0,9 g	85 ml
25	Triäthylenglycol	110 ml	0,9 g	115 ml
26	Äthylenglycol/ Glycerin	20/15 ml	1,5 g	39 ml

Die zweite Zusammensetzung war die gleiche Zusammensetzung, wie die Zusammensetzung B in Beispiel 21, und die Mengen der beiden Zusammensetzungen reichten in jedem Beispiel aus, um einen Liter einer gebrauchsfertigen Entwicklernachfülllösung herzustellen.

20 Beispiel 27

Die Entwicklerkomponenten für farbphotographisches Negativmaterial wurden in zwei konzentrierte flüssige Zusammensetzungen konfektioniert, und zwar in einer Menge, die ausreichte, um einen Liter gebrauchsfertiger Entwicklernachfülllösung herzustellen:

Zusammensetzung A:

Äthylenglycol	50 ml
Ascorbinsäure	0,1 g
CD4	5,3 g
Hydroxylaminhydrochlorid	3 g

Die Komponenten wurden nacheinander und vollständig in Äthylenglycol in der angegebenen Reihenfolge gelöst, wodurch man ein Totalvolumen von 56 ml erhielt.

Zusammensetzung B:

Es wurde die gleiche Zusammensetzung wie Zusammensetzung B in Beispiel 21 angewandt.

Beispiel 28

1 Liter gebrauchsfertiger Entwicklernachfülllösung für farbphotographisches Papier wurde in folgender Weise hergestellt:

Es wurden vorbestimmte Volumina in konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen, welche die Entwicklerbestandteile enthielten, nacheinander unter ständigem und gleichmässigem Rühren in 800 ml Wasser eingemischt, die notwendig waren, um einen Liter einer gebrauchsfertigen Entwicklernachfülllösung zu erhalten, und die Zeit, die benötigt wurde, um eine klare Lösung zu erhalten, wurde für jede Zugabe bestimmt. Der Test wurde mit Wasser bei drei verschiedenen Temperaturen wiederholt, nämlich bei 20, 30 und 40 °C, wobei man Volumina der konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen aus den Beispielen 1 bis 18 anwandte, im Vergleich zu Volumina von konzentrierten flüssigen Entwicklerzusammensetzungen für farbphotographisches Papier, die auf dem Markt erhältlich sind und wobei die Volumina derartig waren, dass 1 Liter einer gebrauchsfertigen Entwicklernachfülllösung in allen Fällen erhalten wurde. Die Mischungszeiten der erfindungsgemässen konzentrierten Zusammensetzungen waren im allgemeinen besser als diejenigen von nach dem Stand der Technik bekannten Produkten. Im folgenden werden im einzelnen die Daten angegeben, die für ein erfindungsgemässes Beispiel erhalten wurden im Vergleich zu bisher bekannten Zusammensetzungen, die im Photohandel erhältlich waren.

Erfindungsgemäße Entwicklerzusammensetzung	Menge in ml	Löslichkeit in Wasser bei						
		20 °C	30 °C	40 °C				
H ₂ O	800	800	800	800	800	/	/	/
Zusammensetzung A Beispiel 11	67	/	/	/	/	30"	22"	22"
Zusammensetzung B Beispiel 11	51,5	/	/	/	/	25"	20"	18"
Kodak EP ₂ Teil A		52	/	/	/	1'45"	1'30"	1'15"
Kodak EP ₂ Teil B		20,2	/	/	/	10"	6"	6"
Kodak EP ₂ Teil C		20	/	/	/	10"	7"	6"
Kodak EP ₂ Teil D		51,5	/	/	/	30"	25"	20"
Hunt Color Print 30 Teil A			17	/	/	10"	9"	7"
Hunt Color Print 30 Teil B			32,9	/	/	4'30"	3'15"	3'
Hunt Color Print 30 Teil C			48,2	/	/	28"	20"	20"
Russel Col. Posit. II Teil A				55	/	5'	3'30"	2'55"
Russel Col. Posit. II Teil B				16,5	/	10"	8"	6"
Russel Col. Posit. II Teil C				39	/	10"	8"	6"
Russel Col. Posit. II Teil D				53,4	/	25"	22"	20"
Arfo K-90R Teil A				/	78,5	4'	3'	2'30"
Arfo K-90R Teil B				/	20	20"	15"	15"
Arfo K-90R Teil C				/	78	30"	30"	30"
Arfo K-90R Teil D				/	12,2	50"	35"	35"

Die konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen von Beispiel 1 bis 27 wurden angewandt, um Entwicklernachfüllösungen herzustellen. Derartige Entwicklernachfüllösungen wurden verwendet, um die Arbeitslösungen zu ergänzen, welche in einem Entwicklertank enthalten waren und mit welchen farbphotographische Papiere entwickelt wurden. Derartige Arbeitslösungen wurden erhalten, indem man zu Wasser (um 1 Liter zu erhalten) 80% der gleichen konzentrierten Zusammensetzungen anwandte, die ausreichten, um die Entwicklernachfüllösung herzustellen, und die nötige Menge an organischem Antischleiermittel, welches im Falle von Farbpa-pierentwicklern 0,6 g Kaliumbromid und im Fall von Farbne-gativentwicklern 0,48 g Kaliumbromid und 0,02 g Kalium-iodid umfasste.

Beispiel 29

Photographische Entwicklerarbeitslösungen, die gebrauchsfertig für farbphotographische Papiere waren, wurden erhalten, indem man die konzentrierten flüssigen Zusammen-setzungen aus den Beispielen 1 bis 18, und zwar nachein-ander die alkalische konzentrierte flüssige Zusammensetzung B aus dem jeweiligen Beispiel, und 0,6 g Kaliumbromid in ein vorbestimmtes Volumen Wasser eintrug, wodurch man ein Endvolumen von 1 Liter erhielt. Proben von farbphotographi-schem Papier, 3M Color Print wurden exponiert, und unter folgenden Bedingungen verarbeitet:

Entwicklung	3 min 30 s	bei 32,8 °C
Bleichen/Fixieren	1 min 20 s	bei 32,8 °C
Waschen	3 min 30 s	bei 32,8 °C
Trocknen		bei 100 °C

Die photographischen Resultate von einigen Entwickler-arbeitslösungen, die aus den erfindungsgemäßen konzen-trierten Zusammensetzungen hergestellt wurden (54,0 ml Teil A und 40,4 ml Teil B, wobei Teil A sowohl in frischer als auch in gealterter Form angewandt wurde), sind in der folgenden Tabelle angegeben.

	Konzentrierte Zusammenset- zung	Farb- empfind- lichkeit	Schleier	Ge- schwin- digkeit	mittle- rer Kon- trast	D _{max}
30		rot	0,12	2,45	2,50	2,50
	10A	grün	0,09	2,38	2,57	2,41
	10B	blau	0,10	2,34	2,62	2,35
35		rot	0,10	2,42	2,49	2,62
	10A*	grün	0,10	2,40	2,84	2,51
	10B	blau	0,10	2,28	2,57	2,38
40		rot	0,12	2,46	2,46	2,61
	11A	grün	0,09	2,38	2,59	2,50
	11B	blau	0,11	2,31	2,66	2,50
		rot	0,11	2,36	2,15	2,60
	11A	grün	0,11	2,36	2,40	2,53
	11B	blau	0,11	2,28	2,54	2,39
45		rot	0,13	2,46	2,30	2,61
	12A	grün	0,11	2,40	2,40	2,52
	12B	blau	0,11	2,33	2,52	2,36
50		rot	0,13	2,38	2,36	2,62
	12A**	grün	0,11	2,35	2,61	2,55
	12B	blau	0,12	2,28	2,81	2,45
		rot	0,13	2,44	2,20	2,60
	13A	grün	0,11	2,35	2,37	2,54
	13B	blau	0,11	2,29	2,58	2,36
55		rot	0,13	2,43	2,30	2,64
	13A**	grün	0,11	2,39	2,52	2,53
	13B	blau	0,12	2,29	2,50	2,37
		rot	0,13	2,46	2,37	2,56
60	16A	grün	0,10	2,39	2,38	2,46
	16B	blau	0,11	2,33	2,50	2,34
		rot	0,13	2,36	2,19	2,64
65	16A**	grün	0,11	2,33	2,38	2,54
	16B	blau	0,12	2,28	2,62	2,41

* Während 24 Stunden bei 80 °C gelagert.

** 20 Tage bei 40 °C gelagert.

Beispiel 30

Es wurde eine gebrauchsfertige photographische Entwicklerarbeitslösung für farbphotographische Papiere hergestellt, indem man die konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen der Beispiele 19 und 20 in einer bezüglich des Volumens 20% verminderten Menge nacheinander in eine vorbestimmte Menge Wasser eingoss, wobei die entsprechenden konzentrierten Zusammensetzungen B und C ebenso in einer bezüglich des Volumens 20% verminderten Menge angewandt wurden, sowie 0,6 g Kaliumbromid, wodurch man ein Totalvolumen von 1 Liter erhielt. Proben von farbphotographischem Papier, nämlich 3M Color Print, wurden exponiert und verarbeitet, indem man die gleichen Arbeitsweisen anwandte, wie in Beispiel 29.

Die Resultate der Entwicklerarbeitslösungen sind in der Folge angegeben, und zwar im Vergleich mit Arbeitslösungen, die aus den gleichen konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen hergestellt wurden, jedoch für bestimmte Zeiten bei einer hohen Temperatur gelagert wurden.

Konzentrierte Zusammensetzung	Farbempfindlichkeit	Schleier	Geschwindigkeit	mittlerer Kontrast	D _{max}
19A	rot	0,12	2,40	2,12	2,57
19B	grün	0,11	2,32	2,28	2,50
19C	blau	0,11	2,27	2,60	2,33
19A*	rot	0,12	2,39	2,18	2,62
19B*	grün	0,11	2,35	2,36	2,55
19C	blau	0,12	2,29	2,54	2,34
19A**	rot	0,14	2,41	2,16	2,58
19B**	grün	0,12	2,34	2,25	2,50
19C	blau	0,11	2,29	2,54	2,41

* 60 Stunden bei 80 °C gelagert.

** 30 Tage bei 40 °C gelagert.

Beispiel 31

Es wurden gebrauchsfertige photographische Entwicklerarbeitslösungen für Farbnegativmaterial hergestellt, indem man die konzentrierten Zusammensetzungen A aus den Beispielen 21 bis 27, aber in einer Menge, die bezüglich des Volumens um 20% vermindert war, und anschliessend daran die entsprechenden konzentrierten Zusammensetzungen B ebenso in einer bezüglich des Volumens um 20% verminderten Menge und 0,4 g Kaliumbromid und 0,02 g Kaliumiodid

in einer vorbestimmten Menge Wasser eingoss, wodurch man ein Totalvolumen von 1 Liter erhielt. Proben von farbphotographischem Negativmaterial, nämlich 3M Color Print, wurden exponiert und in der folgenden Reihenfolge verarbeitet:

Entwicklung	3 min 15 s	bei 38 °C
Bleichen	6 min 30 s	bei 38 °C
Waschen	3 min 15 s	bei 38 °C
Fixieren	6 min 30 s	bei 38 °C
Waschen	3 min 15 s	bei 38 °C
Stabilisieren	1 min 30 s	bei 38 °C

Die Resultate für die Entwicklerarbeitslösungen werden im folgenden im Vergleich mit Entwicklerarbeitslösungen, die aus den gleichen konzentrierten flüssigen Zusammensetzungen hergestellt wurden, jedoch für bestimmte Zeitspannen bei einer hohen Temperatur gelagert wurden, angegeben.

Konzentrierte Zusammensetzung	Farbempfindlichkeit	Schleier	Geschwindigkeit	mittlerer Kontrast	D _{max}
	rot	0,21	19,0	0,50	1,80
27A	grün	0,43	21,0	0,60	2,25
27B	blau	0,72	21,5	0,59	2,59
27A*	rot	0,26	18,2	0,51	1,65
27B	grün	0,53	19,5	0,59	2,17
	blau	0,81	21,2	0,58	2,53

* 30 Tage gelagert bei 40 °C.

Die Menge der Feststoffkomponenten, die in den konzentrierten erfindungsgemässen Entwicklerzusammensetzungen anwesend sind, sind so hoch als möglich abhängig von der Natur und der Menge des angewandten organischen Lösungsmittels, das verwendet wird, um sie zu lösen, und sie liegen vorzugsweise im Bereich von 5 bis 50 g für 100 ml Lösung, und insbesondere bevorzugt im Bereich von 15 bis 30 g. Die Verhältnisse der verschiedenen Komponenten innerhalb der konzentrierten Zusammensetzungen selbst sind diejenigen, welche nach dem Stand der Technik üblich sind, wenn nichts anderes in der Beschreibung festgehalten ist, beispielsweise trifft dies zu für die Sulfidverbindungen, welche (berechnet auf Sulfitionen) in Mengen im Bereich von 0,05 bis 2,0 Mol pro Mol p-Phenylendiamin-Entwicklermittel und vorzugsweise im Bereich von 0,10 bis 0,50 Mol zugesetzt werden können.