

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 89102423.4

Int. Cl. 4: **G03C 7/30**

Anmeldetag: 13.02.89

Priorität: 24.02.88 DE 3805699

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.08.89 Patentblatt 89/35

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

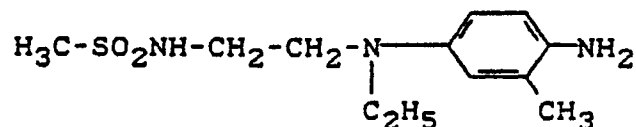
Anmelder: Agfa-Gevaert AG

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: Wernicke, Ubbo, Dr.
Rather Mauspfad 21
D-5000 Köln 91(DE)

Fotografische Farbentwicklerlösung und Verfahren zur Entwicklung eines farbfotografischen Materials.

Mit einer weitgehend bromidfreien farbfotografischen Entwicklerlösung, die in einem Liter gebrauchsfertiger, wässriger Lösung 4 bis 15 g des Entwicklers der Formel



oder eine entsprechende Menge von dessen Salzen,

8 bis 35 g PO_4^{3-} -Ionen,

mindestens 0,2 g Oxidationsschutzmittel,

0,5 bis 5,0 g KCl

und weitere übliche Bestandteile enthält und auf einen pH-Wert zwischen 10,4 und 12,9 eingestellt ist, gelingt eine Entwicklung eines farbfotografischen Materials, dessen Emulsionsschichten Silberhalogenidkörnchen mit mindestens 80 Mol-% Chlorid enthalten, in höchstens 40 Sekunden.

EP 0 330 035 A2

Fotografische Farbentwicklerlösung und Verfahren zur Entwicklung eines farbfotografischen Materials

Für einen Großteil lichtempfindlicher Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien gibt es standardisierte Verarbeitungsprozesse, in denen fotografische Aufzeichnungsmaterialien beliebiger Provenienz typgerecht verarbeitet werden können, beispielsweise für die Herstellung von farbigen Aufsichtsbildern aus Farbnegativpapier unter Benutzung eines transparenten Farbnegativs, wobei das Farbnegativpapier wenigstens eine

5 einen Gelbkuppler enthaltende blauempfindliche, wenigstens eine einen Purpurkuppler enthaltende grünempfindliche und wenigstens eine einen Blaugrünkuppler enthaltende rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufweist.

In dem weltweit durchgeführten Verarbeitungsprozeß für Farbnegativpapier, EP-2-Prozeß oder Agfacolor Prozeß AP 92 genannt, wird das bildmäßig belichtete Farbnegativpapier einer Farbentwicklung, einer

10 Bleichung, einer Fixierung, einer Wässerung und einer Trocknung unterworfen, wobei Bleichung und Fixierung durch eine Bleichfixierung und die Wässerung durch eine Stabilisierung ersetzt sein können.

Die Farbentwicklung benötigt 210 Sekunden. Um diese Zeit zu verkürzen, sind erhebliche Anstrengungen unternommen worden, ohne daß bisher ein neuer Prozeß Eingang in die Technik gefunden hätte, der unter Einsatz des bewährten Farbnegativpapiers, das im wesentlichen Silberbromidemulsionen mit nur

15 geringen Chloridanteilen (<20 Mol-% Cl), zum Erfolg geführt hätte.

Technisch angewendet wird in jüngster Zeit lediglich ein Verfahren, dessen Entwicklungszeit 45 Sekunden beträgt, das ein Farbnegativpapier benötigt, das überwiegend Silberchloridemulsionen (>95 Mol-% Cl) enthält und eine geänderte Entwicklerzusammensetzung aufweist (RA-4-Prozeß). Hierbei wird die bekannte Tatsache ausgenutzt, daß Chloridemulsionen schneller entwickelbar sind als Bromidemulsionen.

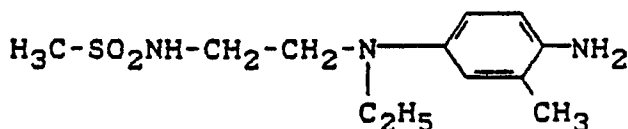
20 Aufgabe der Erfindung war es, einen Verarbeitungsprozeß bereitzustellen, bei dem die Entwicklungszeit für hochchloridhaltiges Farbnegativpapier weiter verkürzt wird.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man einen Entwickler verwendet, dessen kennzeichnendes Merkmal die Kombination bestimmter Konzentrationen an sich bekannter Entwicklerbestandteile ist.

25 Gegenstand der Erfindung ist daher eine farbfotographische Entwicklerlösung, die in einem Liter gebrauchsfertiger, wäßriger Lösung

a) 4 bis 15 g des Entwicklers der Formel

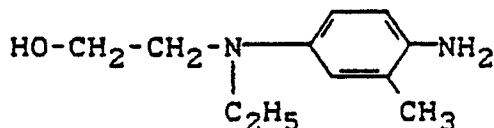
30



35 oder eine entsprechende Menge von dessen Salzen (CD 3)

b) 0 bis 2,0 g des Entwicklers der Formel

40



oder eine entsprechende Menge von dessen Salzen (CD 4)

45 c) 8 bis 35 g PO_4^{3-} -Ionen, insbesondere als K_3PO_4 oder K_2HPO_4

d) mindestens 0,2 g Oxidationsschutzmittel

e) 0,5 bis 5,0 g KCl

f) 0 bis 0,5 g KBr

und weitere übliche Bestandteile enthält und auf einen pH-Wert zwischen 10,4 und 12,9 eingestellt ist. Vorzugsweise ist der Entwickler bromidfrei.

50

Als weitere Bestandteile kommen optische Aufheller, Polyalkylenglykole, Tenside, Kalkschutzmittel, Stabilisatoren, z.B. heterocyclischen Mercaptoverbindungen oder Nitrobenzimidazol und Mittel zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes in Frage. Die Entwicklerlösung kann ferner bis zu 25 g Benzylalkohol enthalten. Bevorzugt sind aber weniger als 5 g Benzylalkohol; vorzugsweise ist sie benzylalkoholfrei.

Geeignete Oxidationsschutzmittel sind z.B. Hydroxylamin und Diethylhydroxylamin sowie Sulfite, die

vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 g eingesetzt werden.

Die gebrauchsfertige Lösung kann aus den einzelnen Bestandteilen oder aus sogenannten Konzentraten hergestellt werden, wobei in den Konzentraten die einzelnen Bestandteile wesentlich höher konzentriert gelöst werden. Die Konzentrate sind so eingestellt, daß sich aus ihnen ein sogenannter Regenerator herstellen läßt, d.h. eine Lösung, die etwas höhere Konzentrationen an den einzelnen Bestandteilen als die gebrauchsfertige Lösung aufweist, einerseits durch weiteres Verdünnen und Zugabe eines Starters, vorzugsweise KCl eine gebrauchsfertige Lösung ergibt und andererseits ständig einer in Gebrauch befindlichen Entwicklerlösung zugesetzt wird, um die beim Entwickeln verbrauchten oder aus der Entwicklerlösung durch Überlauf oder durch das entwickelte Material ausgeschleppten Chemikalien zu ersetzen. Chloridionen brauchen dabei üblicherweise nicht zugesetzt werden außer beim frisch angesetzten Entwickler, da Chloridionen aus dem fotografischen Material durch die Entwicklung freigesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Entwicklerzusammensetzung ist so aktiv, daß die entwicklungshemmende Wirkung von z.B. KCl ohne weiteres überwunden wird, so daß eine überlauffreie Regenerierung möglich ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entwicklung eines belichteten farbfotografischen Materials, dessen lichtempfindliche Emulsionsschichten Silberhalogenidkörner mit mindestens 80, vorzugsweise mindestens 95 Mol-% Chlorid enthalten, mit der erfindungsgemäßen Entwicklerlösung, insbesondere ein Entwicklungsverfahren, bei dem die Entwicklung in höchstens 40 Sekunden, vorzugsweise höchstens 20 Sekunden abgeschlossen ist.

Innerhalb der angegebenen Mengen der Entwickler a) und b) ist es aus Gründen optimaler Lichtbeständigkeit vorteilhaft, daß das Gewichtsverhältnis a):b) größer als 4:1 ist. Vorzugsweise wird ausschließlich die Entwicklersubstanz a) eingesetzt.

Mit dem erfindungsgemäßen Entwickler gelingt es, ein farbfotografisches Negativpapier, dessen lichtempfindliche Emulsionsschichten Silberhalogenidkörner mit mindestens 80 Mol-% Chlorid enthalten, in 15 Sekunden bei Temperaturen von höchstens 38 °C zu entwickeln, wobei die erzeugten Bilder von ausgezeichneter Qualität und vergleichbar Bildern sind, die auf dem gleichen Farbnegativpapier nach dem RA-4-Prozeß in 45 Sekunden erhalten werden. Insbesondere müssen bei der Lichtbeständigkeit der Farben keine Einbußen hingenommen werden.

Bei einer Erhöhung der Entwicklungstemperatur können Entwicklungszeiten bis 5 Sekunden erreicht werden.

Beispiel 1

Ein handelsübliches hochchloridhaltiges Colorpapier (z.B. Kodak 2001 oder Agfacolor Typ 9, mit Emulsionen, die etwa 99,5 Mol-% Cl^- und 0,5 Mol-% Br^- enthalten) wurde bildmäßig belichtet, mit dem nachfolgend beschriebenen Entwickler entwickelt und in üblicher Weise gebleicht, fixiert, gewaschen und getrocknet. Die Verarbeitung wurde bezüglich Minimaldichten, γ -1-Werten, γ -2-Werten und Maximaldichten jeweils auf Typ eingestellt.

Der wäßrige Entwickler enthielt pro Liter die folgenden Substanzen:

15	ml	Benzylalkohol
8,5	ml	Diethylenglykol
1,0	g	Diethylhydroxylamin
11,0	g	CD-3
1,0	g	K_2SO_3
44	g	K_3PO_4
1,2	g	KCl

sowie Tenside, optische Aufheller, Stabilisatoren und Kalkschutzmittel in üblicher Menge und ist auf pH 11,6 eingestellt.

Entwicklungszeit: 15 Sekunden/38 °C.

Vergleichsbeispiel (RA-4-Prozeß)

Beispiel 1 wird mit einem Entwickler folgender Zusammensetzung wiederholt:

11	ml	Triethanolamin
6	ml	einer 85 gew.-% wäßrigen Lösung von Diethylhydroxylamin
0,3	g	K ₂ SO ₃
5	g	CD-3
25	g	K ₂ CO ₃
2,3	g	KCl

5

10 Sowie Tenside, optische Aufheller, Stabilisatoren und Kalkschutzmittel in üblicher Menge und ist mit KOH auf pH 10,1 eingestellt.

Entwicklungszeit 45 Sekunden/35° C.

Beispiel 2

15

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei auf den Einsatz von Benzylalkohol und Diethylenglykol verzichtet wird. Entwicklungszeit 15 Sekunden/38° C.

Es wurden folgende Maximaldichten erhalten:

20

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel	Beispiel 2
Gelb	242	243	240
Purpur	273	247	268
Blaugrün	284	246	271

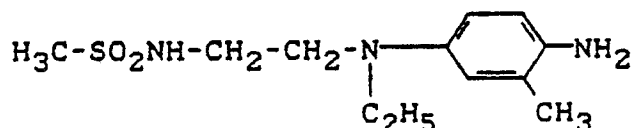
25

Ansprüche

30

1. Farbfotografische Entwicklerlösung, die in einem Liter gebrauchsfertiger, Lösung
a) 4 bis 15 g des Entwicklers der Formel

35

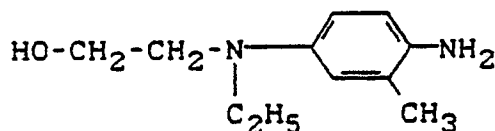


40

oder eine entsprechende Menge von dessen Salzen (CD 3)

b) 0 bis 2,0 g des Entwicklers der Formel

45



oder eine entsprechende Menge von dessen Salzen (CD 4)

50

c) 8 bis 35 g PO₄³⁻-Ionen

d) mindestens 0,2 g Oxidationsschutzmittel

e) 0,5 bis 5,0 g KCl

f) 0 bis 0,5 g KBr

und weitere übliche Bestandteile enthält und auf einen pH-Wert zwischen 10,4 und 12,9 eingestellt ist.

55

2. Farbfotografische Entwicklerlösung nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis a:b größer 4:1 ist.

3. Farbfotografische Entwicklerlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie keine Entwicklersubstanz b) enthält.

4. Farbfotografische Entwicklerlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie benzylalkoholfrei ist.

5. Verfahren zur Entwicklung eines belichteten farbfotografischen Materials, dessen lichtempfindliche Emulsionsschichten Silberhalogenidkörner mit mindestens 80 Mol-% Chlorid enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Entwicklerlösung gemäß Anspruch 1 verwendet.

6. Verfahren zur Entwicklung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklung in höchstens 40 Sekunden abgeschlossen ist.

7. Verfahren zur Entwicklung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklung in höchstens 20 Sekunden abgeschlossen ist.

8. Verfahren zur Entwicklung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidkörner mindestens 95 Mol-% Chlorid enthalten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55