

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **85110352.3**

⑤① Int. Cl.⁴: **G 03 C 7/30, G 03 C 5/35**

⑳ Anmeldetag: **19.08.85**

③① Priorität: **30.08.84 DE 3431860**

⑦① Anmelder: **AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **05.03.86**
Patentblatt 86/10

⑦② Erfinder: **Meckl, Heinz, Dr., Am Katterbach 54,
D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)**
Erfinder: **Klötzer, Sieghart, Dipl.-Ing., Dellbrücker
Hauptstrasse 203, D-5000 Köln 80 (DE)**
Erfinder: **Wolff, Erich, Dr., Balkhauser Weg 6,
D-5650 Solingen 1 (DE)**
Erfinder: **Häsel, Helmut, Fichtestrasse 80,
D-5090 Leverkusen (DE)**

②④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder.**

⑤⑦ Farbfotografische Bilder werden hergestellt durch Entwicklung eines Aufzeichnungsmaterials, dessen Silberhalogenid zu wenigstens 40 Mol-% aus Silberchlorid besteht, wobei dem Entwicklerbad zur Regenerierung nur soviel Auffüllmittel gegeben wird, daß kein Überlauf entsteht.

I
P
A
T
E
N
T
A
N
M
E
L
D
U
N
G

AGFA-GEVAERT
Aktiengesellschaft
Patentabteilung

D 5090 Leverkusen 1
Zb/bo/c

Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder. Dem hierbei verwendeten Farentwickler werden während der Entwicklung Auffüllmittel zugegeben, um eine Konstanz der Entwickler-
5 eigenschaften zu gewährleisten.

Bekanntlich werden farbfotografische Bilder in großem Umfang durch Entwicklung belichteter Silberhalogenid-aufzeichnungsmaterialien hergestellt. Während der Entwicklung kommt es zu einer Veränderung der Zusammensetzung im Entwicklerbad: beispielsweise erniedrigt sich
10 die Konzentration der Farentwicklersubstanz, während die Konzentration des Halogenids durch Diffusion aus dem entwickelten Material in das Bad steigt. Trifft man keine Gegenmaßnahmen, kommt es deshalb zu einer Veränderung der Entwickleraktivität. Es ist aus zahlreichen
15 Veröffentlichungen, z.B. aus den DE-A 2 007 459, 2 007 457, 2 717 674, US-A 3 647 461, US-A 3 647 462, US-A 4 186 007 und EP-A 0 029 722 bekannt, dem Entwicklerbad Auffüllmittel zuzusetzen, um einer derartigen
20 Veränderung entgegenzuwirken. Derartige Auffüllmittel

werden im englischen Sprachgebrauch auch als "replenisher" und im deutschen Sprachgebrauch auch als "Regenerator" bezeichnet. Durch den Zusatz des Auffüllmittels wird die Konzentration der während des Entwicklungsvorganges verbrauchten Substanzen auf den gewünschten Wert gehalten.

5 Um gleichzeitig eine unerwünschte Anreicherung des Halogenids im Entwickler zu verhindern, wird mehr an Auffüllmittel zugegeben, als es dem tatsächlichen Verlust des Entwicklungsbades entspricht. Hierdurch kommt es zu einem Überlauf relativ halogenidreicher Entwicklerlösung, während die Halogenidkonzentration im Auffüllmittel geringer gehalten wird. Gegebenenfalls ist im Auffüllmittel überhaupt kein Halogenid enthalten. Der Überlauf wird entweder in das Abwasser eingelassen oder, z.B. durch Ionenaustauscherharze oder Dialyseanlagen, von Halogenid, insbesondere Bromid, befreit und kann nach Zugabe von Auf-

10 frischchemikalien wieder eingesetzt werden.

15

Im ersten Fall kann aber eine Belastung des Abwassers auftreten, während im zweiten Fall zusätzliche Kosten entstehen.

20

Diese Nachteile haben zur Ausarbeitung von sogenannten Low-replenishment-Regenerierlösungen (LR-Regeneration) geführt, die die nötigen Substanzen soweit konzentriert enthalten, daß es bis jetzt möglich geworden ist, bis zur Hälfte der bisher üblichen Regenerierquote pro m² zurückzugehen. Unter der Regenerierquote wird hierbei die zugesetzte Menge des Auffüllmittels pro m² des entwickelten Aufzeichnungsmaterials verstanden.

25

Der Nachteil dieser Quotenverminderung besteht darin, daß sich das aus den fotografischen Schichten austretende Bromid zu einer entsprechend höheren Konzentration anreichert, weshalb die Entwicklerlösung zur Überwindung dieser Aktivitätshemmung auf höherer Temperatur, z.B. 38 - 40°C, gehalten werden muß. Außerdem wird immer noch das Abwasser durch den, wenn auch verringerten, Überlauf belastet.

5
10
15
20
25
Versucht man die Überlaufmenge weiter zu verringern, so nähert man sich der Löslichkeitsgrenze der Entwicklersubstanzen in alkalischer Lösung. Außerdem ist mit zunehmender Bromid-Konzentration eine weitere Temperatursteigerung notwendig, durch die der Einfluß des Luftsaauerstoffs und der Verdunstung immer stärker wird. Besonders störend ist, daß z.B. die häufig verwendete Entwicklersubstanz N-Ethyl-N-(β -methylsulfonamidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiaminesquisulfatmonohydrat (= CD 3) durch die relativ hohe Bromidkonzentration in ihrer Arbeit gehemmt wird. Selbst die durch pH-Werte über 12 ermöglichte Steigerung der Löslichkeit reicht zusammen mit der Temperaturerhöhung nicht aus, um das gewünschte Entwicklungsergebnis zu erzielen. Eine Aktivitätssteigerung läßt sich durch Beimischung von aktiveren Entwicklersubstanzen erzielen, welche Maßnahme weitere Komplikationen mit sich bringt.

Ein weiteres Problem ist die vor allem während der Stehzeiten einer Entwicklungsmaschine auftretende Volumenverringering durch Verdunstung. Das fehlende Volumen

muß der Entwicklerlösung vor Betriebsbeginn nach Erfahrungswerten zugegeben werden.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Entwicklung farbfotografischer Aufzeichnungsmaterialien anzugeben, bei dem diese Nachteile nicht auftreten.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder gefunden, bei dem die Entwicklung des belichteten Silberhalogenid-haltigen Aufzeichnungsmaterials in einem Entwicklungsbad vorgenommen wird, welches wenigstens ein p-Phenylendiamin enthält. Erfindungsgemäß wird hierzu ein Aufzeichnungsmaterial verwendet, dessen Silberhalogenid zu wenigstens 40 Mol-%, insbesondere zu wenigstens 70 Mol-% aus Silberchlorid besteht; weiterhin wird dem Entwicklerbad nur so viel an Auffüllmittel während der Entwicklung zugegeben, daß kein Überlauf entsteht.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt wenigstens einen Entwicklungsschritt, bei welchem das belichtete Silberhalogenid zu Silber reduziert wird, eine Bleichung zur Oxidation des reduzierten Silbers und eine Fixage zur Entfernung der Silbersalze aus den Aufzeichnungsmaterialien. Bleichung und Fixage können in an sich bekannter Weise unter Umständen zusammengefaßt werden.

Die Farbentwicklung wird in einem wäßrigen Entwicklerbad durchgeführt. Die Temperatur der Entwicklerlösung kann auf dem für die normale Regeneration allgemein

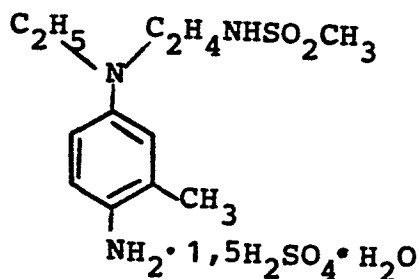
üblichen Wert bleiben, außerdem gestattet das silberchloridreiche Material eine wesentlich kürzere Entwicklungszeit.

5 Bei der Entwicklung können die üblichen Bedingungen der Farbentwicklung eingehalten werden. In der Regel findet die Entwicklung bei einem pH-Wert von über 8, vorzugsweise von über 9,5 statt. Die Konzentration der Farbentwicklersubstanzen hängt jeweils von den Umständen ab, eine Konzentration von etwa 4 bis 40 mMol/l
10 der gebrauchsfertigen Entwicklerlösung ist besonders bevorzugt.

Die Entwicklung kann in Gegenwart von pH-Puffern, Entwicklungsinhibitoren, Antischleiermitteln, Komplexbildnern zur Wasserenthärtung, Konservierungsmitteln, Entwicklungsbeschleunigern, Konkurrenzkupplern, Verschleierungsmitteln, Hilfsentwicklerverbindungen und Viskositätsmodifizierungsmitteln durchgeführt werden; verwiesen wird auf die Research Disclosure 17 544 vom Dezember 1978,
15 herausgegeben von Industrial Opportunities Ltd., Homewell Havant, Hampshire, Großbritannien, Abschnitt XXI und Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Band 18, 1979, insbesondere Seiten 451, 452 und 463 bis 465. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Entwicklerzusammensetzungen und Verarbeitungsverfahren wird an-
20 gegeben von Grant Haist, Modern Photographic Processing, John Wiley and Sons, 1973, Volume 1 und 2.
25

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die üblichen
Entwicklersubstanzen verwendet werden. Diese enthalten
als Farbentwicklersubstanz vorzugsweise p-Phenylendiamin-
Derivate, z.B.: N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-
5 3-methyl-N-ethyl-N-methoxyethylanilin, 2-Amino-5-diethyl-
amino-toluol, N-Butyl-N- α -sulfoethyl-p-phenylendiamin,
2-Amino-5-(N-ethyl-N- β -methansulfonamidoethylamino)-
toluol, N-Ethyl-N- β -hydroxyethyl-p-phenylendiamin, N,N-
Bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Amino-5-(N-
10 ethyl-N- β -hydroxyethylamino)-toluol. Weitere brauchbare
Farbentwickler sind beispielsweise beschrieben in J.Amer.
Chem. Soc. 73, 3100 (1951). Es können zusätzlich aber
auch Schwarz/Weiß-Entwicklersubstanzen verwendet werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält
15 das Entwicklungsbad folgende Entwicklersubstanz A



Das Entwicklerbad wird erfindungsgemäß mit einem Auf-
füllmittel ergänzt. Letzteres wird in einer derartigen
Konzentration und Menge zugesetzt, daß kein Überlauf
20 entsteht, aber so, daß der Verlust an Badbestandteilen
ausgeglichen wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Auffüllmittel kein Bromid. Hierbei wird der Silberbromid-Anteil in den Silberhalogenidemulsionen so gewählt, daß das aus dem Aufzeichnungsmaterial austretende
5 Bromid die gewünschte Bromidkonzentration in der Entwicklerlösung konstant hält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht das Aufzeichnungsmaterial zu 100 % aus Silberchloridemulsionen und das Auffüllmittel enthält die gleiche
10 Bromidkonzentration wie die Entwicklerlösung.

Die Regenerierquote ist abhängig unter anderem von der Zusammensetzung des Aufzeichnungsmaterials und den Bestandteilen des Auffüllmittels. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Auffüllmittel verwendet, das
15 eine Konzentration von 0,02 - 0,04 Mol/l der Entwicklersubstanz A enthält. Unter diesen Umständen ist eine Regenerierquote von ca. 80 bis 100 ml/m² besonders vorteilhaft.

Es wurde weiterhin gefunden, daß der Volumenverlust
20 durch Verdunstung auf einfache Weise dadurch automatisch ausgeglichen werden kann, daß die Regenerierquote etwas geringer als die Verschleppungsrate eingesetzt wird und der verbleibende Volumenunterschuß durch eine einfache Wassernachfülleinrichtung ergänzt wird.

25 In einer Ausführungsform werden die üblicherweise für den Ansatz des Auffüllmittels verwendeten flüssig kon-

5 fektionierten Teilkonzentrate einzeln der Entwicklerlösung unmittelbar zudosiert, wobei das zudosierte Gesamtvolumen geringer als das verschleppte Volumen sein soll. Letzteres wird dann durch eine Wassernachfüllvorrichtung ergänzt.

10 Im Anschluß an die Entwicklung kann in an sich üblicher Weise gebleicht und fixiert werden, wobei diese Schritte auch zusammengefaßt werden können. Es können die üblichen Bleichmittel verwendet werden. Besonders geeignet sind Salze und Komplexe des dreiwertigen Eisens sowie Persulfate. Geeignete Eisen-III-Komplexe sind z.B. Komplexe mit Aminopolycarbonsäuren, z.B. Ethylendi-amin-tetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure und 1,3-Diamino-2-propanol-tetraessigsäure und Hexacyanoferrate.

15 Zur Fixage können übliche Fixierbäder verwendet werden, die als Hauptbestandteil ein Silberhalogenidlösungsmittel enthalten. Besonders bevorzugt sind Thiosulfate, Weiterhin können die Fixierbäder Sulfite, Borate und sonstige übliche Zusätze enthalten.

20 Den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten sind Farbkuppler zugeordnet, die mit Farbentwickler-oxidationsprodukten unter Bildung eines nichtdiffundierenden Farbstoffes reagieren. Zweckmäßigerweise sind die Farbkuppler nichtdiffundierend in der lichtempfindlichen Schicht selbst oder in enger Nachbarschaft hierzu untergebracht.

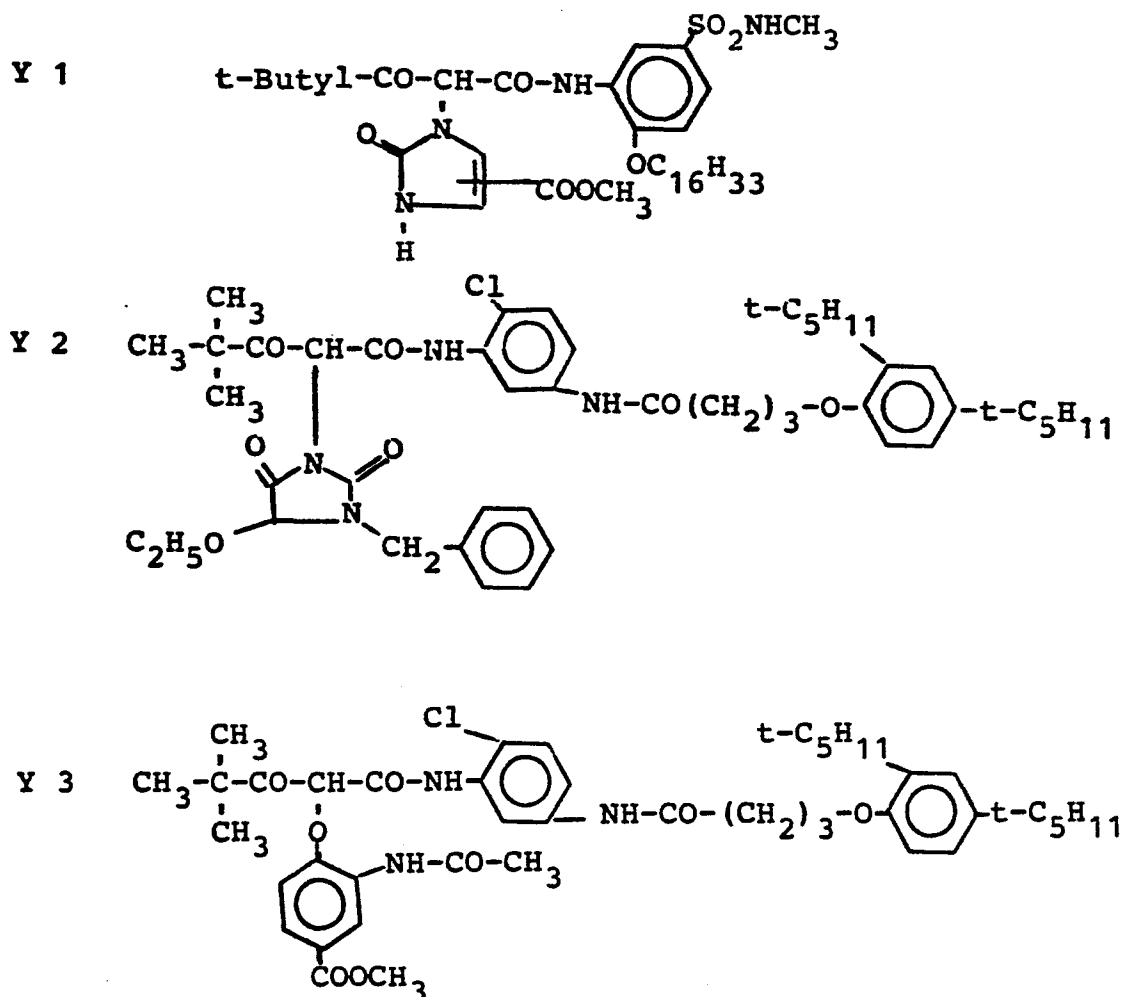
25

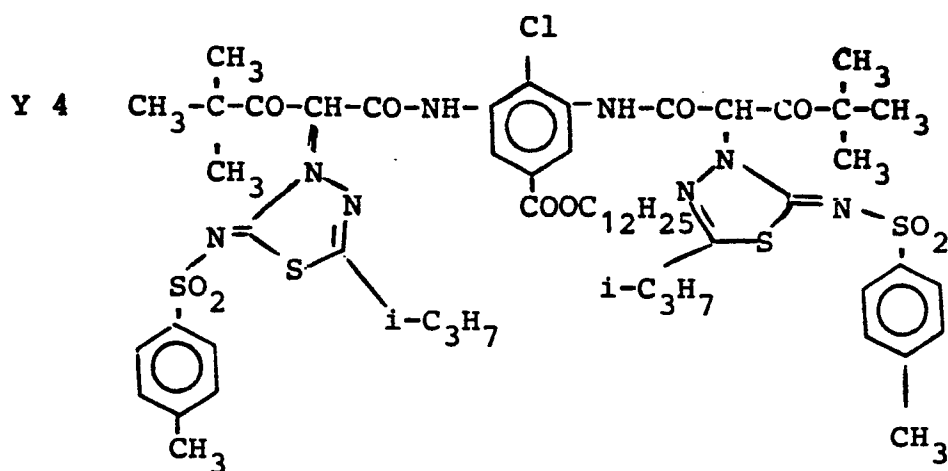
So kann die rotempfindliche Schicht beispielsweise einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes enthalten, in der Regel einen Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Die grün-
5 empfindliche Schicht kann beispielsweise mindestens einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes enthalten, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons verwendet werden. Die blauempfindliche Schicht kann beispielsweise
10 mindestens einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes, in der Regel einen Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylen-gruppierung enthalten. Bei den Farbkupplern kann es sich z.B. um 6-, 4- und um 2-Äquivalentkuppler handeln. Ge-
15 eignete Kuppler sind beispielsweise bekannt aus den Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. Pelz in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III, Seite 111 (1961), K. Venkataraman in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387,
20 Academic Press (1971) und T.H. James, "The Theory of the Photographic Process", 4. Ed., S. 353-362, sowie aus der Zeitschrift Research Disclosure Nr. 17643, Abschnitt VII.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden
25 derartige Farbkuppler verwendet, die auch ohne den üblichen Zusatz von Benzylalkohol ausreichend kuppeln. Benzylalkohol wird üblicherweise als Phasentransfermittel eingesetzt, damit die Kupplung zwischen oxidierten Farbentwickler und Kuppler zu den Bildfarbstoffen in ge-

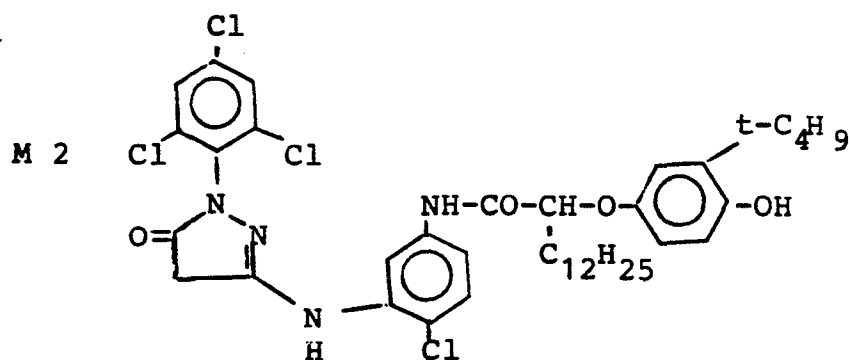
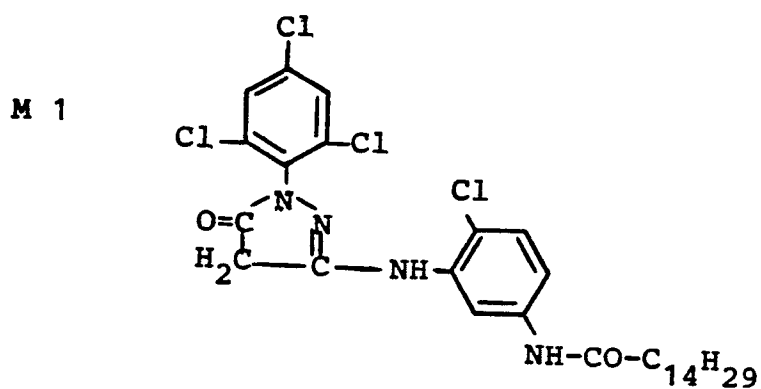
wünschtem Maß abläuft. Benzylalkohol ist aber im praktischen Betrieb eine ständige Quelle von Störungen, vor allem durch Teerbildung. Geeignete Kuppler, die sich ohne Benzylalkohol verarbeiten lassen, sind angegeben
5 in den DE-A 3 209 710, DE-A 2 441 779, DE-A 2 640 601 und EP-A 0 067 689.

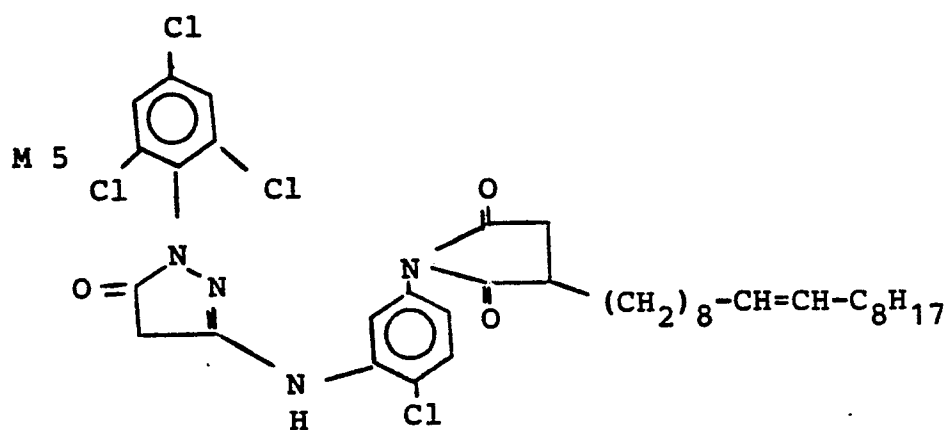
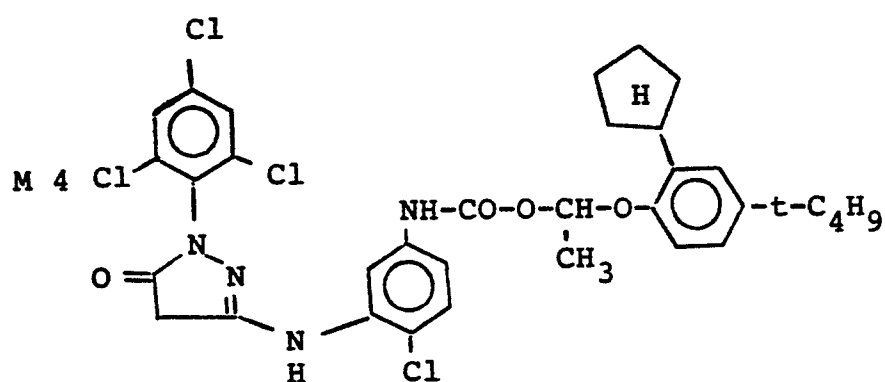
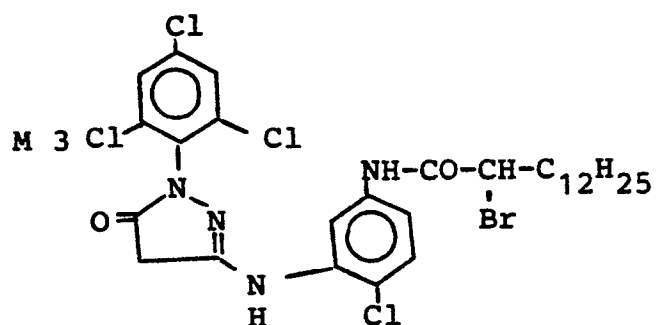
Besonders bevorzugte Gelbkuppler weisen folgende Struktur auf:



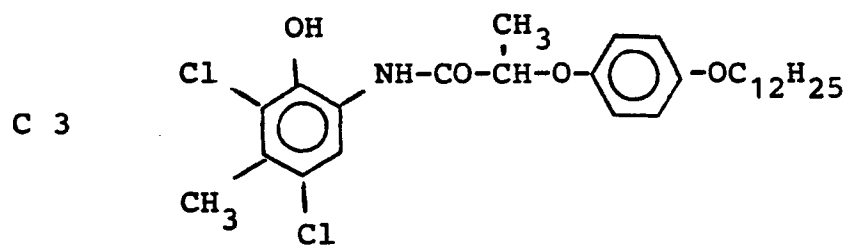
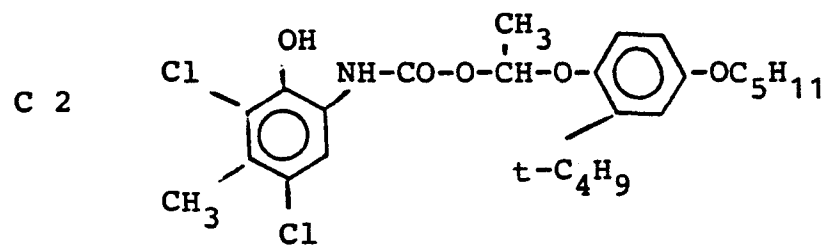
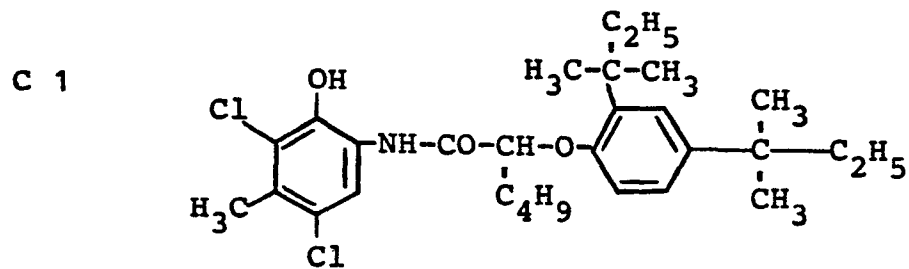


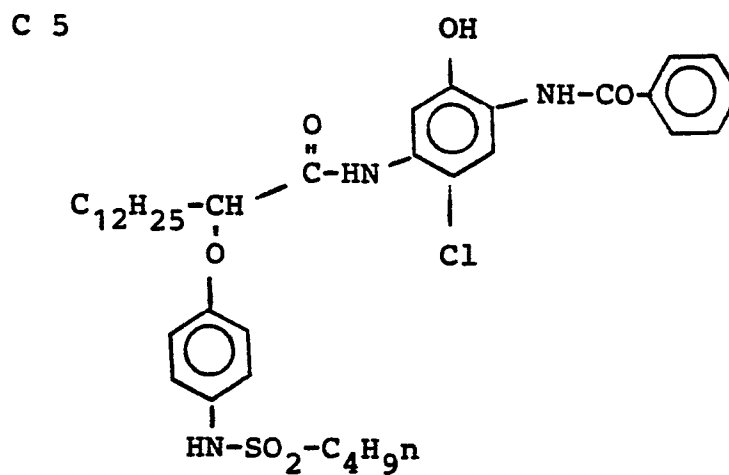
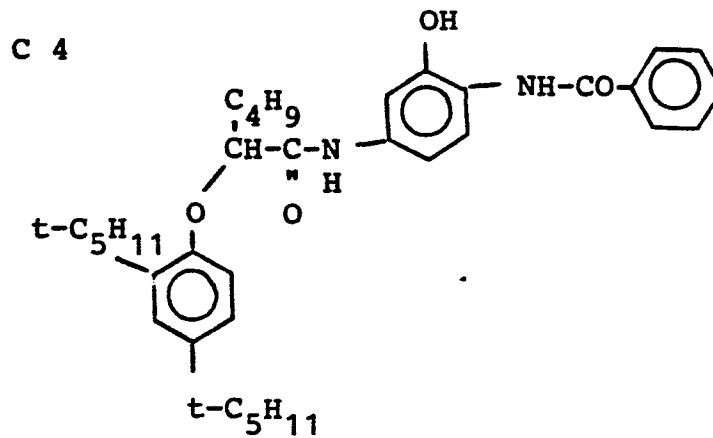
Besonders bevorzugte Purpurkuppler sind:





Besonders bevorzugte Blaugrünkuppler sind:





Weitere besonders bevorzugte Blaugrünkuppler sind Phenole, die in m-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe einen

5 Alkylrest mit wenigstens 2 C-Atomen aufweisen. Besonders bevorzugte Kuppler dieser Art sind z.B. in der DE-A 33 40 270 angegeben.

Das Aufzeichnungsmaterial kann weiterhin DIR-Verbindungen und die sogenannten Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farentwickleroxida-tionsprodukten keinen Farbstoff ergeben, enthalten. Unter DIR-Verbindungen werden derartige Verbindungen verstanden, die bei der Reaktion mit Farentwickleroxida-tionsprodukten diffundierende organische Verbindungen in Freiheit setzen, die die Entwicklung von Silberhalogenid inhibieren. Die Inhibitoren können unmittelbar oder über nicht hemmende Zwischenverbindungen abgespalten werden. Verwiesen wird auf GB 953 454, US 3 632 345, US 4 248 962 und GB 2 072 363.

Die verwendeten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen können als Halogenid Chlorid, Bromid und Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Halogenidanteil wenigstens zu 90 Mol-% aus AgCl. Grundsätzlich können die Silberhalogenidkörner einen geschichteten Kornaufbau aus einem Kern und wenigstens einer Hülle aufweisen.

In einer Ausführungsform weisen die Körner einen geschichteten Kornaufbau aus wenigstens zwei Bereichen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung - z.B. einem Kern und wenigstens einer Hülle - auf, wobei mindestens ein Bereich B wenigstens 10 Mol-% Silberbromid, vorzugsweise wenigstens 25 Mol-% Silberbromid, aber weniger als 50 % Silberbromid enthält.

Der Bereich B kann sowohl als Kern sowie als Hülle um einen Kern vorliegen. Bevorzugt enthalten die Körner einen von wenigstens einem Bereich B eingehüllten Kern. In diesem Fall kann der Bereich B als Hülle innerhalb
5 des Silberhalogenidkorns oder an der Oberfläche des Kristalls vorliegen.

In einer anderen Ausführungsform weisen die Körner wenigstens eine Zone Z_{Br} mit einem hohen Bromidanteil auf, wobei der Bromidanteil in der Zone Z_{Br} wenigstens
10 50 Mol-% beträgt und keine bromidreiche Zone Z_{Br} an der Oberfläche der Silberhalogenidkörner liegt.

Die silberbromidreiche Zone Z_{Br} kann hierbei als Kern oder als eine Schicht innerhalb des Silberhalogenidkorns vorliegen. Vorzugsweise befinden sich 20 Vol.-% des Silberhalogenids des Korns weiter vom Kristallzentrum entfernt als die silberbromidreiche Zone Z_{Br} .
15

Grundsätzlich können die Silberhalogenidkörner Gemische von Chlorid, Bromid, Iodid aufweisen. Der Übergang von einer Zone zu einer benachbarten Zone anderer Zusammensetzung kann scharf oder kontinuierlich erfolgen.
20

Die Silberhalogenidemulsionen können mittels der üblichen Verfahrensweisen (z.B. Einfacheinlauf, Doppeleinlauf, mit konstantem oder beschleunigtem Stoffzufluß) hergestellt werden. Besonders bevorzugt ist die Herstellung nach dem Doppeleinlaufverfahren unter Steuerung
25

des pAg-Wertes. Verwiesen wird auf die Zeitschrift
Research Disclosure Nr. 17 643, Abschnitte I und II.

- Die Emulsionen können chemisch sensibilisiert sein.
Besonders bevorzugt sind schwefelhaltige Verbindungen,
5 beispielsweise Allylisothiocyanat, Allylthioharnstoff
und Thiosulfate. Als chemische Sensibilisatoren können
auch Reduktionsmittel, z. B. die in den belgischen
Patentschriften 493 464 oder 568 687 beschriebenen
Zinnverbindungen, ferner Polyamine wie Diethylentriamin
10 oder Aminomethylsulfinsäure-Derivate, z.B. gemäß der
belgischen Patentschrift 547 323, verwendet werden.
Geeignet als chemische Sensibilisatoren sind auch
Edelmetalle bzw. Edelmetallverbindungen wie Gold,
Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium oder Rhodium.
15 Diese Methode der chemischen Sensibilisierung ist in
dem Artikel von R. Koslowsky, Z.Wiss.Phot. 46, 65-72
(1951), beschrieben. Verwiesen wird weiter auf die
oben angegebene Research Disclosure Nr. 17 643, Ab-
schnitt III.
- 20 Die Emulsionen können in an sich bekannter Weise optisch
sensibilisiert werden, z.B. mit den üblichen Polymethin-
farbstoffen, wie Neutrocyaninen, basischen oder sauren
Carbocyaninen, Rhodacyaninen, Hemicyaninen, Styrylfarb-
stoffen, Oxonolen und ähnlichen, siehe F.M. Hamer in
25 "The Cyanine Dyes and related Compounds", (1964), Ull-
manns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage,
Band 18, Seiten 431 ff und die oben angegebene Research
Disclosure Nr. 17643, Abschnitt IV.

- Es können die üblicherweise verwendeten Antischleiermittel und Stabilisatoren verwendet werden. Als Stabilisatoren sind besonders geeignet Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. in dem Artikel von Birr, Z.Wiss.Phot. 47, (1952), S. 2-58, und in der oben angegebenen Research Disclosure Nr. 17643 in Abschnitt IV angegeben.
- 5
- 10 Die Bestandteile des fotografischen Materials können nach üblichen, bekannten Methoden eingearbeitet werden. Verwiesen wird beispielsweise auf die US-Patentschriften 2 322 027, 2 533 514, 3 689 271, 3 764 336 und 3 765 897. Es ist auch möglich, Bestandteile des
- 15 fotografischen Materials, z.B. Kuppler und UV-Absorber in Form beladener Latices einzubauen, siehe DE-OS 2 541 274 und EP-A 14 921. Weiterhin können die Bestandteile auch als Polymere im Material festgelegt werden, siehe z.B. DE-OS 2 044 992, US 3 370 952 und
- 20 US 4 080 211.

Für die Materialien können die üblichen Schichtträger verwendet werden, z.B. Träger aus Celluloseestern, z.B. Celluloseacetat und aus Polyestern. Geeignet sind ferner Papierträger, die gegebenenfalls beschichtet sein

25 können z.B. mit Polyolefinen, insbesondere mit Polyethylen oder Polypropylen. Verwiesen wird diesbezüglich auf die oben angegebene Research Disclosure Nr. 17643 Abschnitt XVII.

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen filmbildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere Gelatine, Alginsäure oder deren Derivate wie Ester, Amide oder Salze, Cellulose-Derivate wie Carboxymethylcellulose und Cellulosesulfate, Stärke oder deren Derivate oder hydrophile synthetische Bindemittel. Verwiesen wird weiterhin auf die in der oben angegebenen Research Disclosure 17643 in Abschnitt IX angegebenen Bindemittel.

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des heterocyclischen Ethylenimins und des Acryloyltyps. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 2 218 009 zu härten, um farbfotografische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung geeignet sind. Es ist ferner möglich, die fotografischen Schichten bzw. die farbfotografischen Mehrschichtenmaterialien mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 439 551, 2 225 230, 2 317 672 und aus der oben angegebenen Research Disclosure 17643, Abschnitt XI bekannt.

Beispiel 1

Emulsionsherstellung, Emulsion A

Durch pAg-gesteuerten Doppeleinlauf einer 0,3 n NaCl- und einer 0,3 n AgNO₃-Lösung zu einer auf eine Temperatur von 55°C gebrachten 2,5 %igen Gelatinelösung wird
5 innerhalb von 25 Minuten eine Silberchloridemulsion hergestellt. Die mittlere Teilchengröße beträgt 0,15 µm und die Emulsion hat eine monodisperse Verteilung. Die Kristalle dieser Ausgangsemulsion werden durch weitere
10 Zugabe von 2 n NaCl- und 2 n AgNO₃-Lösungen auf das 36-fache Volumen vergrößert. Dabei wird der pAg-Wert auf 6,8 konstant gehalten.

Auf die so hergestellten AgCl-Körner wird durch gleichzeitigen Einlauf von KBr/NaCl- und AgNO₃-Lösungen eine
15 AgBr/AgCl-Hülle aufgefüllt, wobei die KBr/NaCl-Lösung 40 Mol-% Bromid enthält.

Die Kristalle der so hergestellten Emulsion haben eine monodisperse Korngrößenverteilung und einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,53 µm; der Volumenanteil der
20 Br/Cl-Hülle beträgt 10 %, bezogen auf das Gesamtvolumen der Silberhalogenidkristalle. Der Gehalt an AgBr beträgt 4 Mol-%, bezogen auf das Gesamthalogenid.

Aufzeichnungsmaterial

Unter Verwendung der Emulsion A wurde ein Aufzeichnungsmaterial mit dem in der folgenden Tabelle angegebenen Aufbau
25 hergestellt:

Nr.	Schicht Bezeichnung	Silberhalogenid			Kuppler	Sonstige Bestandteile
		Emulsion	Auftrag (g AgNO ₃)			
1	Substratschicht	-	-	-		
2	Blauempfindliche Schicht A			Y 1		
3	Zwischenschicht	-	-	-		Oxformfänger
4	Grünempfindliche Schicht A			M 1		
5	Zwischenschicht	-	-	-		UV-Absorber- Schicht + Oxform- fänger
6	Rotempfindliche Schicht A			C 1		
7	Schutzschicht	-	-	-		
8	Härtungsschicht	-	-	-		 als Härtungsmittel

Neben den in der Tabelle angegebenen Substanzen sind die üblichen Bestandteile fotografischer Aufzeichnungsmaterialien, wie Bindemittel und Ölformer enthalten.

Verarbeitung

- 5 Das Material wurde folgender Verarbeitung unterworfen:

<u>Bad</u>	<u>Temperatur</u>	<u>Zeit (min)</u>
Entwickler	33°C	2
Bleichfixierbad	33°C	1,5
Wässerung	30°C	3,5

- 10 Der Entwickler hat folgende Zusammensetzung:

	Tankfüllung 1 Liter	
	Wasser	800 ml
	Hydroxylammoniumsulfat	1,5 g
	Diethylentriaminpentaessigsäure	
15	Pentatriumatriumsalz	1,5 g
	4-Amino-N-Ethyl-N-(β -Methansulfonamido)-ethyl-m-toluidin-sesquisulfat (Monohydrat)	5,2 g
	Kaliumsulfid	1,5 g
20	Kaliumbromid	0,7 g
	Kaliumcarbonat	25 g
	Kaliumhydroxid	1,5 g

Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen, pH = 10,2.

Der Entwickler wurde mit einer Regenerierquote von 90 ml/
m² mit folgender Auffülllösung behandelt:

Auffülllösung

	Wasser	800 ml
5	Hydroxylammoniumsulfat	4 g
	Diethylentriaminpentaessigsäure Pentanatriumsalz	2 g
10	4-Amino-N-ethyl-N-(β -methansulfon- amido)ethyl-m-toluidin-sesquisul- fat (Monohydrat)	12 g
	Kaliumsulfid	5 g
	Kaliumbromid	0,7 g
	Kaliumcarbonat	25 g
	Kaliumhydroxid	13 g
15	Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen, pH = 12,3.	

Das Bleichfixierbad hat folgende Zusammensetzung:

Tankfüllung 1 Liter.

	Wasser	700 ml
	Natriumsulfid	20 g
20	Ammoniumthiosulfat	100 g
	Ethylendiamintetraessig- säure Natrium-Eisen-Salz	45 g
	Kaliumcarbonat	9 g
	mit Wasser auf 1 Liter auffüllen, pH = 7,0.	

- 25 Zu Herstellung des Bleichfixierbadregenerators wird der
Tankfüllungsansatz nur auf 800 ml aufgefüllt.

Vergleich

Zum Vergleich wird das gleiche Aufzeichnungsmaterial in einem üblichen Entwicklungsverfahren unter Verwendung üblicher Auffüllmittel, einschließlich Überlauf entwickelt:

5

Entwickler, Tankfüllung 1 Liter.

	Wasser	800	ml
	Benzylalkohol	14	ml
	Ethylenglykol	7	ml
10	Hydroxylammoniumsulfat	3	g
	Diethylentriaminpenta- essigsäure Pentanatriumsalz	1,5	g
15	4-Amino-N-ethyl-N-(β -Methan- sulfon-amido)-ethyl-m-toluidin- sesquisulfat (Monohydrat)	5,2	g
	Kaliumsulfid	1,5	g
	Kaliumbromid	0,7	g
	Kaliumcarbonat	33	g
	Kaliumhydroxid	0,8	g
20	Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen. pH = 10.2.		

Der Entwickler wurde mit einer Quote von 325 ml/m² mit folgender Auffülllösung regeneriert:

Auffülllösung 1 Liter

	Wasser	800	ml
25	Benzylalkohol	18	ml
	Ethylenglykol	9	ml

	Hydroxylammoniumsulfat	4 g
	Diethylentriaminpentaessigsäure Pentanatriumsalz	2 g
5	4-Amino-N-ethyl-N-(β -Methansulfonamido) ethyl-m-toluidin-sesquisulfat (Monohydrat)	6,5 g
	Kaliumsulfid	2,5 g
	Kaliumbromid	0,7 g
	Kaliumcarbonat	33 g
10	Kaliumhydroxid	1,8 g
	Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen, pH = 10,5.	

Bleichfixierbad wie oben.

Sensitometrische Auswertung

15 Der Vergleich von Proben, die gleich nach Ansatz der
Entwicklungsbäder sowie nach Durchsatz von 1.000 m²
des Aufzeichnungsmaterials entwickelt wurden, zeigt
keine sensitometrischen Unterschiede. Erfindungsgemäß
wird hierbei aber ohne Überlauf und ohne Teerbildung
im Entwickler gearbeitet, während beim Vergleichsver-
20 such der unerwünschte Überlauf in einer Menge von
2400 l entsteht und es zu einer störenden Teerbildung
kommt.

Beispiel 2

25 Das in Beispiel 1 angegebene Material wird dem in Bei-
spiel 1 angegebenen Verarbeitungsprozeß unterworfen.
Es wird der dort angegebene Entwickler verwendet.

Die Auffüllung erfolgt durch Dosierung von Einzelkonzentraten und Auffüllung mit Wasser.

Einzelkonzentrate

Teil A, 1 Ltr.

- 5 700 ml dest. Wasser,
360 g Hydroxylammoniumsulfat

Auffüllen auf 1 Liter mit dest. Wasser

Teil B, 1 Ltr.

- 600 ml dest. Wasser,
10 216 g 4-Amino-N-ethyl-N-(β -methansulfonamido)-
ethyl-m-toluidin-sesquisulfat (Monohydrat),
40 g Natriumsulfit
34 g Kaliumhydroxid

Mit dest. Wasser auf 1 Liter auffüllen, pH = 3,5.

15 Teil C, 1 Ltr.

- 800 ml dest. Wasser
18 g Diethylentriaminpentaessigsäurepentanatrium-
salz
20 g Kaliumsulfit,
20 6,3 g Kaliumbromid,
225 g Kaliumcarbonat,
117 g Kaliumhydroxid

Mit dest. Wasser auf 1 Liter auffüllen.

Pro m² durchgesetzten Colorpapiers werden folgende Mengen der Teile A - C dem Entwicklertank durch eine entsprechende Anzahl von Dosier-Pumpen zugegeben:

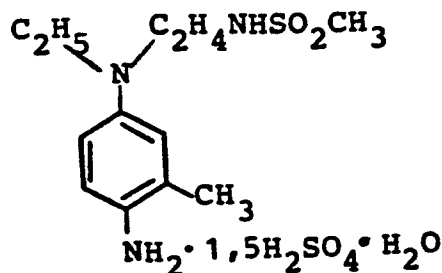
1 ml Teil A, 5 ml Teil B, 10 ml Teil C.

- 5 Durch eine Wassernachfüllvorrichtung werden die zur vollständigen Ergänzung des vom Papier ausgeschleppten Volumens benötigten 74 ml exakt ergänzt.

Es werden die gleichen vorteilhaften Ergebnisse wie in Beispiel 1 erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder durch Entwicklung eines belichteten silberhalogenidhaltigen Aufzeichnungsmaterials in einem Entwicklungsbad, welches wenigstens ein p-Phenylendiamin enthält, dadurch gekennzeichnet, daß hierzu ein Aufzeichnungsmaterial verwendet wird, dessen Silberhalogenid zu wenigstens 40 Mol-% aus Silberchlorid besteht und daß dem Entwicklerbad nur so viel Auffüllmittel während der Entwicklung zugegeben wird, daß kein Überlauf entsteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberhalogenid im Aufzeichnungsmaterial zu wenigstens 70 Mol-% aus Silberchlorid besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberhalogenid zu wenigstens 90 Mol-% aus AgCl besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Entwicklungsbad kein Benzylalkohol enthalten ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß im Bad folgendes p-Phenylendiamin enthalten ist:



6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Auffüllung durch Dosierung von Konzentraten erfolgt, verbunden mit einer Wassernachffüllung zur Konstanthaltung des Badniveaus.