(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 274 357**
A2

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **87810786.1**

(22) Anmeldetag: **31.12.87**

(51) Int. Cl.[4]: **G 03 C 5/52**

(30) Priorität: **06.01.87 CH 22/87 28.04.87 CH 1615/87**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.07.88 Patentblatt 88/28

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

(72) Erfinder: **Steiger, Rolf, Dr.**
Russille
CH-1724 Praroman (CH)

Fürholz, Urs Josef, Dr.
Rte de Pfaffenwil 18
CH-1723 Marly (CH)

(54) **Verfahren zur Verarbeitung belichteter photographischer Silberfarbbleichmaterialien.**

(57) Verarbeitung belichteter Silberfarbbleichmaterialien durch Aufbringen einer höchstens dem Quellvolumen des Materials entsprechenden Menge an Verarbeitungsflüssigkeit auf die oberste Schicht des Materials gefolgt von einer Wärmebehandlung.

Das Verfahren eignet sich vorzugsweise zur Herstellung positiver Farbbilder, insbesondere in Kopier- oder Aufnahmeautomaten.

EP 0 274 357 A2

Beschreibung

Verfahren zur Verarbeitung belichteter photographischer Silberfarbbleichmaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung belichteter photographischer Silberfarbbleichmaterialien.

Verfahren zur Verarbeitung von belichteten Silberfarbbleichmaterialien sind aus einer Reihe von Patentschriften, wie z.B. DE 2.448.433, DE 2.651.969 und EP 14.688 bekannt. Gemäss diesen Verfahren werden die zu verarbeitenden Materialien solange in die Verarbeitungslösungen getaucht bis der entsprechende Verarbeitungsschritt beendet ist. Die Verfahren haben aber den Nachteil, dass zu ihrer Durchführung eine grosse Menge an Verarbeitungsflüssigkeit benötigt wird. Dieser Nachteil äussert sich nicht nur in der umständlichen Handhabung der grossvolumigen Verarbeitungsbäder. Denkt man beispielsweise an die Ansprüche, die heutzutage an die Verarbeitungszeiten der Materialien gestellt werden, so mussten um der Forderung nach immer kürzeren Verarbeitungszeiten nachzukommen, die Temperaturen der Bäder mehr und mehr erhöht werden. Dies hat offensichtlich einen ständig steigenden Energiebedarf zur Folge, der um so grösser ist, je mehr Verarbeitungsflüssigkeit man zu verwenden hat. Die Verfahrenskosten wachsen also, während gleichzeitig die Haltbarkeit der Bäder unter der Temperaturerhöhung leidet. Die Ausnutzbarkeit dieser Bäder konnte nicht über etwa 5 m^2 pro Liter Bad gesteigert werden, obwohl Anstrengungen zur Verbesserung dieses Wertes unternommen wurden. Schliesslich ergeben sich auch noch mit erheblichem Aufwand und Kosten verbundene Probleme, welche die Entsorgung grosser Mengen erschöpfter Verarbeitungsflüssigkeiten betreffen.

Zur schnellen Verarbeitung von Oszillographenpapier wurde nun schon von G.I.P. Levenson in Journal of Scientific Instruments, 27, (1950), Seiten 170 bis 171, und von A.V. Holden et al. in Journal of Scientific Instruments, 28, 1951, Seiten 318 bis 319, ein Verfahren vorgeschlagen, nach dem das photographische Material während etwa 5 Sekunden durch eine Entwicklerflüssigkeit geführt, und dann, beladen mit einer geringen Menge an Entwicklerflüssigkeit, belichtet und praktisch gleichzeitig mit Hilfe einer geheizten Walze erhitzt und damit entwickelt wurde. Dieses Verfahren war aber nur für Oszillographenpapiere brauchbar, denn es ergab einen flachen Kontrast, hohen Schleier und eine wesentlich geringere Maximaldichte als eine normale Entwicklung. Für bildmässige Anwendungen war dieses Verfahren völlig ungeeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, ein Verfahren zur Verarbeitung belichteter Silberfarbbleichmaterialien anzugeben, das mit deutlich geringeren Mengen an Verarbeitungsflüssigkeit auskommt als bisher üblich war und photographische Bilder hoher Qualität liefert.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass man eine höchstens dem Quellvolumen entsprechende Menge an Verarbeitungslösung in Form eines dünnen Flüssigkeitsfilms auf die oberste Schicht des belichteten Materials aufbringt und dann das Material mit Wärme behandelt.

Ueberraschenderweise wurde nämlich gefunden, dass schon das Quellvolumen an Verarbeitungsflüssigkeit nicht nur zur Entwicklung und Fixierung, sondern auch zur Farb- und Silberbleichung ausreicht. Das erfindungsgemässe Verfahren hat zudem den Vorteil, dass das Material während der Verarbeitung fast trocken bleibt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Verarbeitung belichteter photographischer Silberfarbbleichmaterialien mit den Verfahrensstufen (1) Entwicklung, (2) Farbbleichung, (3) Silberbleichung, (4) Fixierung und (5) Wässerung, wobei die Verfahrensstufe (3) mit der Verfahrensstufe (2) oder den Verfahrensstufen (2) und (4) zu einer Verfahrensstufe kombiniert sein kann, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Verfahrensstufen (1) sowie (2) oder die Verfahrensstufen (1) sowie (2) und (3) kombiniert oder die Verfahrensstufen (1) sowie (2) und (3) und (4) kombiniert, auf die oberste Schicht des Materials eine höchstens dem Quellvolumen des Materials äquivalente Menge an entsprechender Verarbeitungsflüssigkeit aufbringt, das Material nach jeder Behandlung mit Verarbeitungsflüssigkeit einer Wärmebehandlung unterzieht, gegebenenfalls wässert und trocknet.

Unter dem Quellvolumen des Materials soll im folgenden das Flüssigkeitsvolumen verstanden werden, das dieses Material aufnimmt, wenn man es mindestens 1 Sekunde lang in Wasser eintaucht.

Das Quellvolumen ist abhängig von der Schichtdicke des betreffenden Materials, dem Härtungsgrad des Bindemittels in den Schichten und anderen Schichtzusätzen wie sie z.B. in Research Disclosure 17643, 1978, Abschnitte IX B und XII A beschrieben sind und insbesondere vom Zusatz der stark quellbaren Polymeren gemäss DE 3,546,164. Im allgemeinen ist es 2 bis 5 mal so gross wie das Volumen des Schichtpakets in trockenem Zustand. Durch Zwischenschichten im Material, beispielsweise zwischen Schichtträger und erster lichtempfindlicher Schicht, lässt sich die Grösse des Quellvolumens regulieren, ohne die photographischen Eigenschaften des Materials zu verschlechtern.

Die Bestimmung des Quellvolumens eines Materials kann z.B. in einfacher Weise dadurch erfolgen, dass das Material vor und nach dem Eintauchen in Wasser gewogen wird.

Erfindungsgemäss ist das Quellvolumen die maximale Menge an Verarbeitungsflüssigkeit, die man auf das Material aufbringt. Die Minimalmenge an Verarbeitungsflüssigkeit entspricht demjenigen Bruchteil des Quellvolumens, mit dem die beabsichtigte Verarbeitungsstufe gerade noch ausgeführt werden kann. Diese Minimalmenge, welche offensichtlich auch vom Aufbau des zu verarbeitenden Materials abhängt, kann leicht durch routinemässige Versuche bestimmt werden.

Die Verarbeitungsflüssigkeit wird nur auf der Schichtseite des zu verarbeitenden Materials als dünner Film

aufgetragen. Dies kann nach bekannten Methoden geschehen, z.B. durch Aufsprühen oder Antragen der Flüssigkeit mittels Walzen oder dünner Schlitze, an denen das Material vorbeigeführt wird. Diese Methoden under weitere Beschichtungsverfahren sind z.B. in Photographic Science and Engineering, Vol. 1, 1958, Seiten 156 bis 160, und Vol. 5, 1961, Seiten 48 bis 54, ausführlich beschrieben. Auch Giessverfahren zur Herstellung photographischer Elemente, wie sie beispielsweise in Research Disclosure 17643, 1978, Abschnitt XV A, beschrieben werden, können zum Aufbringen der Verarbeitungslösungen angewandt werden. Als besonders vorteilhaft hat sich das Aufsprühen der Lösungen mit Düsen, die in den Tintenstrahldruckverfahren (Ink-jet printing) verwendet werden, erwiesen.

Um eine homogene Verteilung der geringen Flüssigkeitsmenge auf der Schichtoberfläche zu erreichen, ist es im allgemeinen notwendig, den Verarbeitungsflüssigkeiten Netzmittel hinzuzufügen. Hierfür geeignet sind anionische oder nichtionische Netzmittel, wie sie z.B. in Research Disclosure 17643, 1978, Abschnitt XI A, genannt sind. Besonders geeignet sind Fettsäurealkanolamide, Alkylarylpolyäthersulfate, Polyäthoxyverbindungen und Perfluorverbindungen wie sie beispielsweise in DE 1,942,665 aufgezählt werden.

Nach dem Auftragen der Verarbeitungsflüssigkeit wird das Material so lange einer Wärmebehandlung unterzogen, bis der entsprechende Verarbeitungsschritt beendet ist. Dabei kann z.B. nach den in Journal of Scientific Instruments, Vol. 27, 1950, Seiten 170 bis 171 und in The Engineer, 1955, Seiten 373 bis 375 und 441 bis 442 angegebenen Methoden vorgegangen werden, wonach das mit Verarbeitungsflüssigkeit beladene Material mit einer erhitzten Platte in Kontakt gebracht wird. Es ist aber auch möglich, das Material durch Bestrahlung mit Mikrowellen oder Infrarotlicht zu erhitzen.

Für die Verfahrensstufe (1) genügt es im allgemeinen, wenn man Temperaturen von 30 bis 70°C, vorzugsweise 30 bis 60°C anwendet. Für die übrigen Verfahrensstufen, insbesondere die Verfahrensstufe (2), liegen die erforderlichen Temperaturen zwischen 30 und 120, insbesondere 50 und 120 und vorzugsweise zwischen 60 und 90°C.

Die Behandlungsdauer liegt im allgemeinen zwischen 1 und 40 Sekunden.

Die in der Verfahrensstufe (1) zu verwendende Entwicklerflüssigkeit kann die für Schwarzweissentwickler üblichen Zusammensetzungen zufweisen, wie mit Hydroxylgruppen und/oder (substituierten) Aminogruppen substituierte Benzolverbindungen und (substituierte) 1-Phenylpyrazolidinone als Entwicklersubstanzen, ferner Oxidationsschutzmittel wie Natriumsulfit, Antischleiermittel und Klarhalter wie Kaliumbromid, Benzotriazol und Mercaptobenzthiazol, Silberkomplexbildner, organische Lösungsmittel und Netzmittel usw. Solche Zusammensetzungen sind beispielsweise von G. Haist in Modern Photographic Processing, Vol. 1, John Wiley and Sons, N.Y., 1979, und L.F. Mason in Photographic Processing Chemistry, Focal Press, London, 1966, beschrieben und ferner z.B. aus EP 14.688, DE 2.831.814, DE 2.640.659, EP 56.787, EP 44.813, EP 44.812, EP 23.888 und DE 1.180.788 bekannt.

Im erfindungsgemässen Verfahren wird vorzugsweise ein Hydrochinon-Phenidonentwickler der üblichen Zusammensetzung verwendet, wobei die Hydrochinonkonzentration zwischen 15 und 35 g/l liegt. Der pH-Wert der Entwicklerflüssigkeit liegt vorzugsweise zwischen 9,3 und 11,5. Zusätzlich kann der Entwickler 0,05 bis 1 % eines nichtionischen Netzmittels, z.B. Emcol 5130 (Witco Chemical Corporation) enthalten.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform werden die Konzentrationen von Phenidon und Benztriazol im Entwickler so angepasst, dass bei Raumtemperatur fast keine Entwicklung stattfindet, d.h. innerhalb von 30 Sekunden nicht mehr als 10 % der Silbermenge entwickelt wird. Dadurch kann eine inhomogene Entwicklung, verursacht durch ungleichmässigen Auftrag der Entwicklerflüssigkeit, verhindert werden. Die Entwicklung des belichteten Materials erfolgt erst nach thermischer Aktivierung, indem man das Material bei vorzugsweise 30 bis 70°C während 1 bis 20 Sekunden mit Entwicklerflüssigkeit behandelt.

Besonders geeignete Konzentrationen von Phenidon und Benztriazol liegen im Bereich von 0,1 bis 0,6 bzw. von 0,9 bis 1,6 g/l. Vorzugsweise beträgt dabei das (Gewichts-)Verhältnis von Phenidon zu Bentriazol 1 zu 4.

Unmittelbar danach oder nach dem Abkühlen wird die Bleichflüssigkeit entsprechend der Verfahrensstufe (2), oder (2) kombiniert mit (3), oder (2) kombiniert mit (3) und (4) auf das entwickelte Material aufgebracht. Diese Verfahrensstufen sowie die Zusammensetzungen der entsprechenden Verarbeitungsflüssigkeiten sind aus einer Vielzahl von Patentschriften bekannt, wie z.B. aus DE 2.037.684, DE 1.924.723, DE 2.258.076, DE 2.423.814, DE 2.448.433, DE 2. 651.969, DE 2.722.777, DE 2.722.776, DE 2.737.142, EP 34.793, EP 14.688, US 3.615.493, US 3.544.326, DE 2.600.966 und US 4.070.188.

Die für die genannten Verfahrensstufen zur Verfügung stehenden Komponenten umfassen starke anorganische und organische Säuren, wie Schwefelsäure, Sulfaminsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure, Komplexbildner wie Jodide, Bromide, Mercaptoverbindungen, Rhodanide, Thioharnstoff, Thiosulfate und Sulfite, Oxidationsmittel wie Chinone, Azoverbindungen, Schwermetallsalze, Nitroso- und Nitrover bindungen, Farbbleichkatalysatoren wie z.B. Diazine, Oxidationsschutzmittel wie Reduktone und Ascorbinsäure und Bleichbeschleuniger wie z.B. quaternäre Ammoniumsalze und Phosphine. Als weitere übliche Zusätze können z.B. Lösungsmittel wie Propylalkohol und Aethylenglykolmonomethyläther, Netzmittel, Härtungsmittel, UV-Absorber und optische Aufheller hinzugefügt werden.

Vorzugsweise wird für die erfindungsgemässe Verfahrensstufe (2) eine Verarbeitungsflüssigkeit verwendet, die ähnlich zusammengesetzt ist wie die in DE 2,448,433 beschriebenen Behandlungsbäder zur kombinierten Farb- und Silberbleichung von Silberfarbbleichmaterialien, wobei die Verarbeitungsflüssigkeit vorzugsweise 5 bis 30 g wasserlösliche aromatische Nitroverbindung, 15 bis 40 g Jodid (als Kaliumjodid), 50 bis 200 g Schwefelsäure oder eine geeignete andere (an)organische Säure, 2 bis 15 g Farbbleichkatalysator und 0,5 bis 20 g eines nichtionischen Netzmittels pro kg enthält.

Das mit einer Farbbleichflüssigkeit beschichtete Material wird dann zur Farbbleichung vorzugsweise auf 50 bis 120°C während 1 bis 40 Sekunden erhitzt.

Für die erfindungsgemässe Verfahrensstufe (2) und (3) kombiniert werden Verarbeitungsflüssigkeiten verwendet, die gleich zusammengesetzt sind wie die Verarbeitungsflüssigkeiten für die Verfahrensstufe (2). Es ist jedoch erforderlich, den Gehalt an Kaliumjodid auf 40 bis 250 g pro kg Verarbeitungsflüssigkeit zu erhöhen.

Verarbeitungsflüssigkeiten für die erfindungsgemässe Verfahrensstufe (2), (3) und (4) kombiniert sind in DE 2,651,969 beschrieben. Sie enthalten neben einer starken Säure, einen wasserlöslichen organischen Oxidationsmittel und einem Farbbleichkatalysator ein wasserlösliches Phosphin, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 150 g pro kg Verarbeitungsflüssigkeit. Ausserdem können auch noch andere Liganden, wie Rhodanid, Bromid, Jodid und/oder Thioharnstoff anwesend sein.

Es können auch Verarbeitungsflüssigkeiten für die kombinierten Verfahrensstufen (2) und (3) oder (2), (3) und (4) verwendet werden, die frei sind von Jodidionen und stattdessen Bromidionen als Komplexbildner enthalten. Bei Verwendung von Bromwasserstoffsäure z.B. ergeben sich einfach zusammengesetzte Verarbeitungsflüssigkeiten, da die Bromwasserstoffsäure gleichzeitig Protonen und Komplexbildner liefert. Derartige Verarbeitungsflüssigkeiten enthalten dann nur Bromwasserstoffsäure, Farbbleichkatalysator und Nitroverbindung. Diese Komponenten liegen vorzugsweise in Konzentrationen von 100 bis 350 g/kg Bromwasserstoffsäure (48%), 1 bis 5 g/kg Farbbleichkatalysator und 2 bis 30 g/kg Nitroverbindung vor.

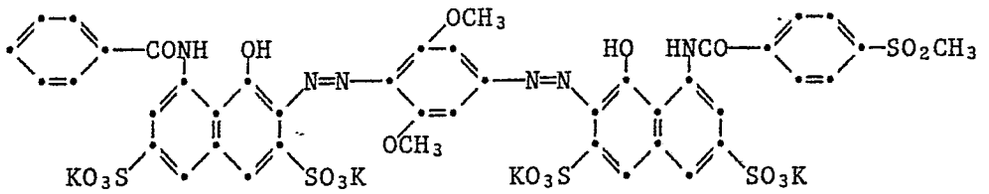
Das so behandelte Material wird schliesslich auf übliche Weise gewässert und dann getrocknet.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren lassen sich Silberfarbbleichmaterialien verarbeiten, deren Träger praktisch keine Verarbeitungsflüssigkeiten aufzunehmen vermag. Beispielsweise kommen also Materialien mit Trägern aus Polyester und gegebenenfalls pigmentiertem Celluloseacetat in Frage. Schichtträger aus Papier sollten beidseitig mit einer Lack- oder Polymerschicht versehen sein. Ueber die vielen Möglichkeiten der Anordnung verschiedener photographischer Schichten auf den genannten Trägern gibt eine grosse Zahl von Patentschriften Auskunft. Beispielsweise genannt seien DE 1.938.823, DE 1.938.768, DE 2.121.175, DE 2.121.176, DE 2.132.836, DE 2.132.835, DE 2.147.560, DE 2.216.592, DE 2.216.620, DE 2.223.311, DE 2.547.720, DE 2.831.814 und EP 39.313.

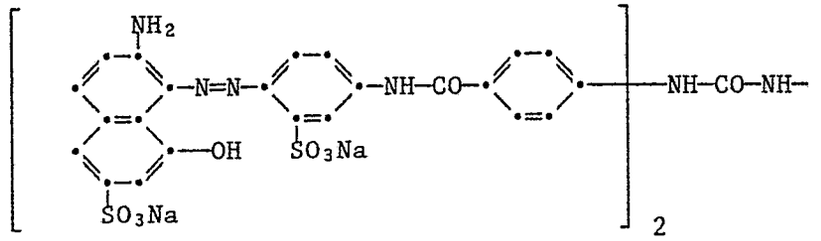
Das erfindungsgemässe Verfahren wird durch die folgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

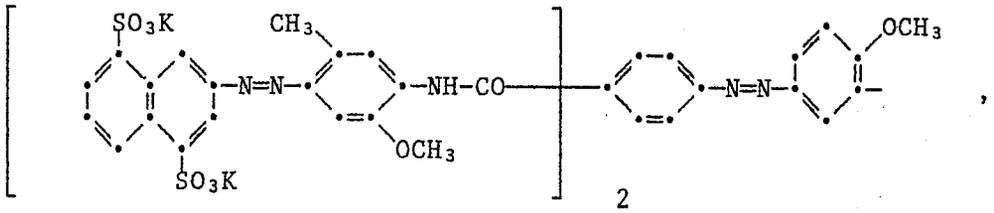
Es wird ein photographisches Material für das Silberbleichverfahren hergestellt. Hierzu werden auf einen polyäthylenbeschichteten Papierträger die folgenden Schichten aufgetragen: ein Gelatineunterguss aus 1,2 g.m $^{-2}$ Gelatine, eine rotempfindliche Schicht, die pro m^2 1,0 g Gelatine, 0,47 g Silber als Silberbromojodidemulsion mit 2,6 Mol-% Jodid und 155 mg des blaugrünen Bildfarbstoffs der Formel (100)



enthält, eine Gelatinezwischenschicht aus 1,5 g.m $^{-2}$ Gelatine, eine grünempfindliche Schicht, die pro m^2 1,4 g Gelatine, 0,24 g Silber als Silberbromojodidemulsion mit 2,6 Mol-% Jodid und 165 mg des purpurnen Bildfarbstoffs der Formel (101)



enthält, eine Filtergelbschicht aus 1,6 g.m $^{-2}$ Gelatine, 0,04 g.m $^{-2}$ Kolloidsilber und 0,054 g.m $^{-2}$ des gelben Farbstoffs der Formel (102)



2

eine blauempfindliche Schicht, die pro m^2 0,9 g Gelatine, 0,22 g Silber als Silberbromojodidemulsion mit 2,6 Mol-% Jodid und 80 mg des gelben Farbstoffs der Formel (102) enthält, und eine Gelatineschutzschicht aus 0,8 g.m^{-2} Gelatine. Das Material enthält ausserdem 0,23 g des Gelatinehärters 2,4-Dichlor-6-hydroxytriazin (Kaliumsalz). Wird dieses Material 1 Sekunde in Wasser getaucht, so beträgt die Gewichtszunahme 96 g/m^2.

Das Material wird hinter einem Stufenkeil mit einer Beleuchtungsstärke von 50 Lux 1,5 Sekunden lang belichtet. Dann werden bei Zimmertemperatur 24 ml Entwickler pro m^2 Trägerfläche auf die Schichtseite des Materials mit einem "K" control coater (R.K. Print-Coat Instruments, Lillington, Roystone, UK) gleichmässig aufgetragen und 10 Sekunden lang auf einer Heizplatte von 35°C erwärmt.

Der Entwickler hat die folgende Zusammensetzung:

Diäthyltriaminopentanatriumacetat (40 %) 20,6 g
Kaliumhydroxid 31,0 g
Kaliummetabisulfit 25,5 g
Natriumsulfit 14,7 g
Borsäure 15,7 g
Kalumbromid 2,0 g
Ascorbinsäure 9,8 g
Diäthylenglykolmonoäthyläther 49,0 g
Hydrochinon 29,4 g
Phenidon Z 2,9 g
Benzotriazol 0,9 g
Emcol 5130 (3 %) 15,3 g
Wasser bis 1000 ml

Dann werden 24 ml Farbbleichbad (Temperatur 20°C) pro m^2 Trägerfläche gleichmässig wie oben angegeben auf die Schichtseite des Materials aufgetragen und 5 Sekunden lang auf einer Heizplatte mit einer Temperatur von 90°C erwärmt. Das Bleichbad hat die folgende Zusammensetzung:

m-Nitrobenzolsulfonsäure (Natriumsalz) 19,3 g
Schwefelsäure (konz.) 165,4 g
Kaliumjodid 29,6 g
Addukt von 35 Mol Aethylenoxid an 1 Mol Octadecylalkohol 11,5 g
2,3,6-Trimethylchinoxalin 8,9 g
3-Mercaptopropansulfonsäure (Natriumsalz) 17,1 g
Essigsäure (100 %) 41,9 g
Wasser bis 1000 g

Silberentwicklung und Farbbleichung ist damit abgeschlossen. Das Material enthält noch überschüssiges Silber und Silberhalogenid, welche in konventioneller Weise mit bekannten Silberbleich- und Fixierbädern entfernt werden können, z.B. durch einminütige Einwirkung eines Silberbleichbades, das pro Liter Lösung
18 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
20 g KBr
150 ml HCl (konz.)
enthält, und anschliessender Fixierung in einem Fixierbad das pro Liter Lösung
200 g Ammoniumthiosulfat und
24 g Ammoniumbisulfit und
39 g Ammoniumsulfit
enthält.

Anschliessend wird 2 Minuten lang gewässert und getocknet.

Man erhält ein positives Bild des aufbelichteten Graukeiles mit sehr gutem Kontrastgleichgewicht der drei Farbkanäle und guter Minimaldichte. In Abbildung 1 sind die gemessenen integralen Remissionsdichten in Abhängigkeit vom Logarithmus der Belichtung für die drei Farbkanäle Rot, Grün und Blau aufgetragen.

Beispiel 2

Das in Beispiel 1 beschriebene Material wird wie dort angegeben belichtet und entwickelt. Nach der Entwicklung werden 24 ml eines kombinierten Silberfarbbleichbads (Temperatur 20°C) pro m^2 gleichmässig auf der in Beispiel 1 angegebenen Weise auf die Schichtseite des Materials aufgetragen und 5 Sekunden mit einer Heizplatte mit einer Temperatur von 90° in Kontakt gebracht. Das Silberfarbbleichbad hat die folgende Zusammensetzung:

m-Nitrobenzolsulfonsäure (Natriumsalz) 19,3 g
Schwefelsäure (konz.) 165,4 g
Kaliumjodid 101,0 g
Addukt von 35 Mol Aethylenoxid an 1 Mol Octadecylalkohol 11,5 g
2,3,6-Trimethylchinoxalin 8,9 g
3-Mercaptopropansulfonsäure (Natriumsalz) 17,1 g
Essigsäure (100 %) 41,9 g
Wasser bis 1000 g

Nach der Silberfarbbleichung wird das Material in konventioneller Weise fixiert, gewässert und getrocknet. Man erhält ein positives Bild des aufbelichteten Graukeils mit ähnlichen Eigenschaften wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 3

Das im Beispiel 1 beschriebene Material wird zunächst wie in Beispiel 2 behandelt. Nach der Silberfarbbleichung werden 63 ml Fixierlösung der folgenden Zusammensetzung:
Ammoniumthiosulfat 200 g
Ammoniumbisulfit 12 g
Ammoniumsulfit 39 g
Wasser bis 1000 g
pro m^2 Material aufgetragen. Man lässt 30 Sekunden lang bei Raumtemperatur einwirken. Dann werden nochmals 31 ml dieser Fixierlösung pro m^2 Material aufgetragen. Nach weiteren 30 Sekunden Einwirkungszeit bei Raumtemperatur wird in üblicher Weise gewässert und getrocknet. Man erhält ein ähnliches Resultat wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 4

Das in Beispiel 1 beschriebene Material wird wie dort angegeben belichtet und entwickelt. Nach der Entwicklung werden 24 ml eines kombinierten Silberfarbbleich-Fixierbades (Temperatur 20°C) pro m^2 gleichmässig auf der in Beispiel 1 angegebenen Weise auf die Schichtseite des Materials aufgetragen und während 10 Sekunden bei 120°C auf einer Heizplatte erhitzt. Das kombinierte Silberfarbbleich-Fixierbad hat die folgende Zusammensetzung:
m-Nitrobenzolsulfonsäure (Na-Salz) 19,3 g
Schwefelsäure konz. 165,4 g
Addukt von 35 Mol Aethylenoxid an 1 Mol Octadecylalkohol 11,5 g
2,3,6-Trimethylchinoxalin 8,9 g
Bis-(2-cyanoäthyl)-(3-sulfopropyl)-phosphin 250,0 g
Essigsäure (100 %) 41,9 g
Wasser bis 1000 g

Nach der kombinierten Silberfarbbleich-Fixierung wird das Material in konventioneller Weise gewässert und getrocknet. Man erhält ein positives Bild des aufbelichteten Graukeils mit ähnlichen Eigenschaften wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 5

In diesem Beispiel erfolgt die Entwicklung des belichteten Materials nach Beispiel 1 erst nach thermischer Aktivierung.

Entwickler-Zusammensetzung:
Phenidon Z 0,3 g pro Liter
Benztriazol 1,2 g pro Liter

Alle andern Entwicklerkomponenten liegen in derselben Konzentration vor wie im Entwickler des Beispiels 1.

Die Entwicklung erfolgt auf einer Heizplatte bei 60°C während 5 Sekunden. Nach Farbbleichung, Silberbleichung, Fixierung, Wässerung und Trocknung wie in Beispiel 1 erhält man ein positives Bild des aufbelichteten Graukeils mit ähnlichen Eigenschaften wie in Beispiel 1 beschrieben.

Während bei der Anwendung der Entwickler der Beispiele 1 bis 4 nach Weissbelichtung und Entwicklung bei 20°C nach einer Quellzeit von 30 Sekunden schon 70 % der total vergossenen Silbermenge entwickelt wurden, beträgt diese Silbermenge mit dem hier beschriebenen Entwickler nur noch 10 % unter denselben Bedingungen.

Beispiel 6:

Das im Beispiel 1 beschriebene photographische Silberfarbbleichmaterial wird hinter einem Stufenkeil belichtet, in einem konventionellen Schwarz-Weiss-Entwickler bei 30°C 1 Minute lang entwickelt, 2 Minuten gewässert und getrocknet. Der Entwickler hat die Zusammensetzung:
Aethylendiamintetranatriumazetat 2 g
Kaliumsulfit 37 g
Natriumsulfit 15 g

Phenidon Z 3 g
Hydrochinon 15 g
Kaliummetaborat 11 g
Borsäure 7,7 g
Ascorbinsäure 12,3 g
Kaliumbromid 2 g
Benztriazol 0,9 g
Wasser bis 1000 ml

Auf die Schichtseite des so behandelten Materials werden, wie in Beispiel 1, 24 ml pro m^2 eines Bleichbades (Temperatur 20°C) der folgenden Zusammensetzung aufgetragen:

Bromwasserstoffsäure (48%ig) 337 g
2,3,6-Trimethylchinoxalin 1,5 g
m-Nitrobenzolsulfonsäure (Na-Salz) 2,0 g
Addukt von 35 Mol Aethylenoxid an 1 Mol Octadecylalkohol 2,0 g
Wasser bis 1000 ml

Dann erhitzt man auf einer Heizplatte 5 Sekunden lang auf 70°C und fixiert und wässert anschliessend in konventioneller Weise.

Man erhält ein positives Bild des aufbelichteten Graukeils mit gutem Kontrastgleichgewicht und sehr guter Minimaldichte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verarbeitung belichteter photographischer Silberfarbbleichmaterialien mit den Verfahrensstufen (1) Entwicklung, (2) Farbbleichung, (3) Silberbleichung, (4) Fixierung und (5) Wässerung, wobei die Verfahrensstufe (3) mit der Verfahrensstufe (2) oder den Verfahrensstufen (2) und (4) zu einer Verfahrensstufe kombiniert sein kann, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Verfahrensstufen (1) sowie (2) oder die Verfahrensstufen (1) sowie (2) und (3) kombiniert oder die Verfahrensstufen (1) sowie (2) und (3) und (4) kombiniert, auf die oberste Schicht des Materials eine höchstens dem Quellvolumen des Materials äquivalente Menge an entsprechender Verarbeitungsflüssigkeit aufbringt, das Material nach jeder Behandlung mit Verarbeitungsflüssigkeit einer Wärmebehandlung unterzieht, gegebenenfalls wässert und trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Verfahrensstufe (1) eine Verarbeitungsflüssigkeit verwendet, die Hydrochinon und Phenidon enthält, wobei Hydrochinon in einer Konzentration von 15 bis 35 g/l vorliegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Verfahrensstufe (1) eine Verarbeitungsflüssigkeit verwendet, die Phenidon und Benztriazol in einer solchen Menge enthält, dass bei Raumtemperatur fast keine Entwicklung stattfindet.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentrationen von Phenidon und Benztriazol im Bereich von 0,1 bis 0,6 bzw. von 0,9 bis 1,6 g/l liegen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Verfahrensstufe (2) eine Verarbeitungsflüssigkeit verwendet, die pro kg 5 bis 30 g wasserlösliche organische Nitroverbindung, 15 bis 40 g Jodid, 50 bis 200 g Schwefelsäure, 2 bis 15 g Farbbleichkatalysator und 0,5 bis 20 g nichtionisches Netzmittel enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Verfahrensstufe (2) und (3) kombiniert eine Verarbeitungsflüssigkeit verwendet, die pro kg 5 bis 30 g wasserlösliche organische Nitroverbindung, 40 g bis 250 g Jodid, 50 bis 200 g Schwefelsäure, 2 bis 15 g Farbbleichkatalysator und 0,5 bis 20 g nichtionisches Netzmittel enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Verfahrensstufe (2) und (3) kombiniert eine Verarbeitungsflüssigkeit verwendet, die pro kg 2 bis 30 g wasserlösliche organische Nitroverbindung, 100 bis 350 g Bromwasserstoffsäure, 1 bis 5 g Farbbleichkatalysator enthält und 0,5 bis 20 g nichtionisches Netzmittel enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Verfahrensstufe (2) und (3) und (4) kombiniert eine Verarbeitungsflüssigkeit verwendet, die eine starke Säure, ein wasserlösliches organisches Oxidationsmittel, einen Farbbleichkatalysator, ein wasserlösliches Phosphin und gegebenenfalls Rhodanid, Bromid, Jodid und/oder Thioharnstoff enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Material in der Wärmebehandlung für die Verfahrensstufe (1) auf 30 bis 70°C erwärmt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Material in der Wärmebehandlung für die Verfahrensstufe (1) auf 30 bis 60°C erwärmt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Material in der Wärmebehandlung für die Verfahrensstufen (2), (2) und (3) kombiniert, (2) und (3) und (4) kombiniert und (4) auf 30 bis 120°C erwärmt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Material auf 50 bis 120°C erwärmt

wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Material auf 60 bis 90°C erwärmt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung mittels Heizplatte oder IR- oder Mikrowellenbestrahlung erfolgt.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die entsprechende Verarbeitungsflüssigkeit mittels Düsen, wie sie in Tintenstrahldruckverfahren verwendet werden, auf die oberste Schicht des Materials aufgesprüht wird.

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Silberfarbbleichmaterial ein Kopiermaterial ist.

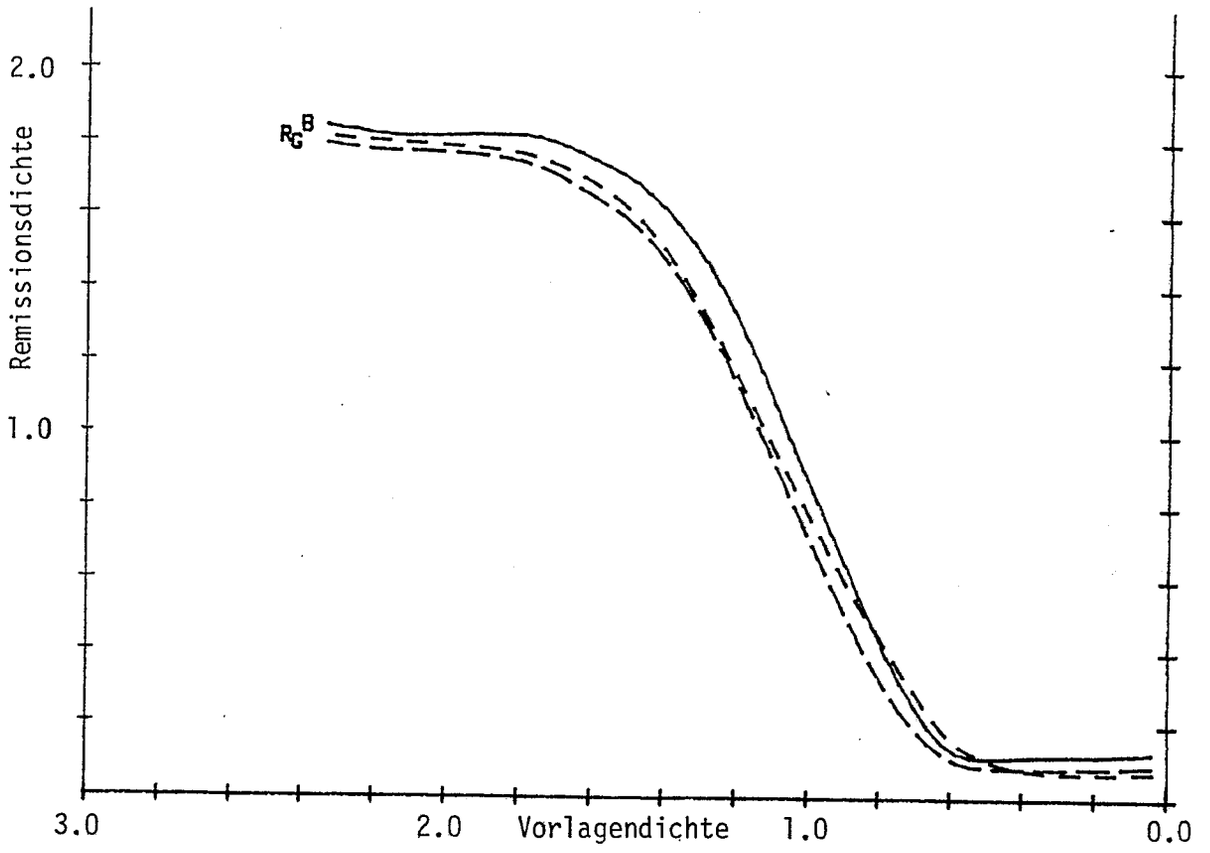



Abbildung 1