

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 365 955  
A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89119136.3

51

Int. Cl.<sup>5</sup>: **G03C 7/407**

22

Anmeldetag: 14.10.89

30

Priorität: 28.10.88 DE 3836778

71

Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.05.90 Patentblatt 90/18

**D-5090 Leverkusen 1(DE)**

84

Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT

72

Erfinder: **Häseler, Helmut**  
**Fichtestrasse 80**  
**D-5090 Leverkusen 1(DE)**  
Erfinder: **Tappe, Gustav**  
**Kurt-Schumacher-Ring 84**  
**D-5090 Leverkusen 1(DE)**

54

**Entwicklerbad und Verfahren zur Entwicklung eines farbfotografischen Materials.**

57

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Entwicklerbad zur Entwicklung von bildmäßig belichteten Silberhalogenidmaterialien, die auf einem reflektierenden Schichtträger mindestens drei lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit, denen ein Blaugrünkuppler, ein Purpurkuppler und ein Gelbkuppler jeweils spektral zugeordnet ist, enthalten.

Die Entwicklung findet in den Entwicklungsbädern I und II statt, wobei im Gebrauchszustand der Entwicklungsbäder der Entwicklergehalt im Entwicklungsbad I größer ist als im Entwicklungsbad II und der Halogenidgehalt im Entwicklungsbad I kleiner ist als im Entwicklungsbad II.

Dadurch wird die Entwicklung der unten liegenden Gelbschicht begünstigt, so daß ein wesentlich besseres Farbgleichgewicht erreicht wird.

**EP 0 365 955 A2**

## Entwicklerbad 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

Beim Eintauchen des fotografischen Materials in die Entwicklerlösung einer der vorstehend beschriebenen Verarbeitungsverfahren beginnt die Entwicklung der obersten Schicht des Colormaterials.

Das bei der Reduktion des Silberhalogenids freigesetzte Halogenid dringt zusammen mit der Entwicklerlösung in die darunterliegende Emulsionsschicht ein und erschwert deren Entwicklung. Besonders benachteiligt ist bei einem drei unterschiedlich spektral sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschichten enthaltenden Material die dritte, zuunterst liegende Emulsionsschicht. Weiterhin wird die Entwicklung der untersten Schicht durch die Abnahme der Konzentration des Entwicklers durch Verbrauch in den oberen Schichten sowie der zunehmenden Länge des Diffusionsweges gehemmt. Bei der Entwicklung von Farbbildern, bei denen die unterste Emulsionsschicht das gelbe Teilfarbbild erzeugt, bewirkt eine nicht ausreichende Durchentwicklung dieser Schicht das Auftreten von blauen Schatten. Diese Nachteile treten verstärkt bei Kurzverarbeitungsprozessen auf, da die kurze Entwicklungszeit den oben beschriebenen Effekt zusätzlich fördert. Aber auch bei Anwendung des üblichen EP-5 bzw. AP-92 Prozesses sind diese Phänomene beobachtet worden.  
 25

Das Entwicklungsbad dieses Prozesses wird im Verlauf des kontinuierlich durchgeführten Verarbeitungsverfahrens regeneriert, um die bei dem Entwicklungsprozeß verbrauchte Entwicklersubstanz zu ersetzen. Dabei wird eine möglichst geringe Regenerierquote angestrebt, um die Überlaufmenge auf ein Minimum zu beschränken, d.h. es wird eine möglichst geringe Flüssigkeitsmenge zur Regenerierung verwendet. Dies erfordert eine hohe Entwicklerkonzentration im Regenerator, die jedoch wegen der geringen Löslichkeit des in diesem Prozeß verwendeten CD 3 Entwicklers nicht möglich ist, so daß eine vollständige Durchentwicklung der untersten Schicht problematisch ist.  
 30

Außerdem wird die Entwickleraktivität infolge einer geringen Regenerierquote durch den entstehenden hohen Halogenidgehalt zwangsläufig beeinträchtigt.  
 40

Im üblichen Regenerierverfahren ist die Entwicklerkonzentration in der Gebrauchslösung niedriger als in der Regeneratorlösung, während die Halogenidkonzentration in der Gebrauchslösung höher als in der Regeneratorlösung ist. Das hat zur Folge, daß die Schicht mit der ungünstigen Konstellation niedriger Farmentwicklergehalt bei hohem Halogenidgehalt während der Quellung beladen und entwickelt wird.  
 45

Bei konventionellem Colorpapier kommt erschwerend hinzu, daß die dort hauptsächlich verwendeten Silberbromid- bzw. Silberbromidchloridemulsionen bei der Entwicklung verstärkt Bromidionen freisetzen, die im Gegensatz zu Chlorid eine starke entwicklungshemmende Wirkung entfalten.

Aufgabe der Erfindung war es nun, einen Verarbeitungsprozeß bereitzustellen, bei dem die durch die zu geringe Entwicklung der untersten Emulsionsschicht verursachten Nachteile beseitigt werden und gleichzeitig eine geringe Regenerierquote zur überlaufreifen Verarbeitung angewendet werden kann.  
 50

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch eine Zweistufenentwicklung, die nur eine Regeneratorlösung benötigt, gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Entwicklerbad zur Entwicklung von bildmäßig belichteten Silberhalogenidmaterialien, die auf einem reflektierenden Schichtträger mindestens drei licht-

empfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit, denen ein Blau-grünkuppler, ein Purpurkuppler und ein Gelbkuppler jeweils spektral zugeordnet ist, enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklung in den Entwicklungsbädern I und II stattfindet, wobei im Gebrauchszustand der Entwicklungsbäder der Entwicklergehalt im Entwicklungsbad I größer ist als im Entwicklungsbad II und der Halogenidgehalt im Entwicklungsbad I kleiner ist als im Entwicklungsbad II.

Bevorzugt liegen die Konzentrationen an Entwicklersubstanz in Entwicklungsbad I im Bereich von 0,01 bis 0,03 Mol/l, besonders bevorzugt zwischen 0,014 und 0,023 Mol/l; in Entwicklungsbad II im Bereich von 0,002 und 0,02 Mol/l, besonders bevorzugt zwischen 0,005 und 0,01 Mol/l.

Die Konzentration an Halogenid in Entwicklungsbad I betragen vorzugsweise 0,0015 bis 0,015 Mol/l, besonders bevorzugt zwischen 0,004 und 0,008 Mol/l; in Entwicklungsbad II im Bereich von 0,017 Mol und 0,04 Mol/l, besonders bevorzugt zwischen 0,02 und 0,03 Mol/l.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entwicklung eines belichteten farbfotografischen Materials unter Verwendung der oben beschriebenen Entwicklungsbäder I und II, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit des farbfotografischen Material in Entwicklungsbad I weniger als 50 % der Gesamtentwicklungszeit beträgt.

Die Verweilzeit des farbfotografischen Materials in Entwicklerbad I beträgt bevorzugt 10-20 % der Gesamtentwicklungszeit.

Durch diese Zweistufenentwicklung wird eine optimale Beladung der Schicht mit hoher Entwicklerkonzentration bei niedrigem Halogenidgehalt erreicht. Die ein optimales Aktivitätspotential enthaltende Entwicklerlösung - hoher Entwicklergehalt bei niedrigem Halogenidgehalt - wird in der Entwicklungsstufe I von der Schicht während der Quellung aufgenommen und zwar in einer begrenzten Verweilzeit von < 50 %, bevorzugt 10-20 % der Gesamtentwicklungszeit.

Die noch in Entwicklungsstufe I beginnende Entwicklung verbraucht eine der kurzen Verweilzeit entsprechend geringe Menge an Entwicklersubstanz, so daß das günstige Verhältnis von hoher Entwicklerkonzentration und niedrigem Halogenidgehalt in der Gebrauchslösung des ersten Entwicklerbades weitgehend erhalten bleibt. Das so konditionierte farbfotografische Material wird anschließend in dem zweiten Entwicklerbad zu Ende entwickelt.

Infolgedessen liegt die Entwicklerkonzentration im zweiten Bad im Gebrauchszustand wesentlich niedriger und die Halogenidkonzentration entsprechend höher als im ersten Entwicklungsbad.

Dadurch verläuft die Entwicklung innerhalb der verschiedenen Emulsionsschichten in einem Konzentrationsgefälle und der untersten Schicht bleiben die aus dem Entwicklungsbad I mitgebrachten günstigen Entwicklungsvoraussetzungen am längsten erhalten. Gegen Ende der Entwicklung haben sich auch hier die Konzentrationsverhältnisse an die Werte des zweiten Bades angeglichen.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, daß man nur eine Regeneratorlösung benötigt, die dem Bad I zugeführt wird. Der Regeneratorzulauf erfolgt zweckmäßigerweise nach dem Prinzip des Niveaueausgleichs. Damit ist sichergestellt, daß kein Überlauf entsteht, da das Verschleppungsvolumen gleich dem Zulaufvolumen der Regeneratorlösung ist.

Der Transport der Regeneratorlösung von Bad I nach Bad II erfolgt durch das Fotomaterial. Aus Sicherheitsgründen ist der Überlauf des Bades I mit dem des Bades II verbunden.

Darüber hinaus kann es bei Anwendung dieses Verfahrens im Dauerbetrieb vorteilhaft sein, den Entwicklerlösungen I und II Netzmittel und Komplexbildner zuzusetzen, die das Eindringen der Lösungen in die Emulsionsschichten beschleunigen bzw. Kalziumionen aus der Gelatine und dem Wasser binden.

Geeignete Komplexbildner zur Komplexierung von Kalziumionen sind beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, die an sich gut bekannt sind. Typische Beispiele für solche Aminopolycarbonsäuren sind Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), 1,3-Diamino-2-hydroxypropyltetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, N,N'-Bis-(2-hydroxybenzyl)-ethylendiamin-N,N'-diessigsäure, Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Cyclohexandiaminotetraessigsäure und Aminomalonsäure.

Weitere Kalziumkomplexbildner sind Polyphosphate, Phosphonsäuren, Aminopolyphosphonsäuren und hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid, z.B. Natriumhexametaphosphat, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrismethylenphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure wirkt auch als Eisenkomplexbildner.

Des weiteren ist es vorteilhaft, den beiden Entwicklerlösungen Eisenkomplexbildner zuzusetzen.

Spezielle Eisenkomplexbildner sind z.B. 4,5-Dihydroxy-1,3-benzoldisulfonsäure, 5,6-Dihydroxy-1,2,4-benzoltrisulfonsäure und 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure.

Für die Komplexierung des Kalziums werden bevorzugt etwa 0,2 bis etwa 1,8 Mol eines Kalziumkomplexbildners pro Mol Entwicklersubstanz eingesetzt.

Der Eisenkomplexbildner wird in Mengen von etwa 0,02 bis etwa 0,2 Mol pro Mol Entwicklersubstanz angewendet.

Besonders geeignete primäre aromatische Aminoentwicklersubstanzen sind p-Phenylendiamine und insbesondere N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine, in denen die Alkylgruppen und der aromatische Kern substituiert oder unsubstituiert sind. Beispiele solcher Verbindungen sind N,N-Diethyl-p-phenylendiamin-hydrochlorid, 4-N,N-Diethyl-2-methylphenylendiamin-hydrochlorid, 4-(N-Ethyl-N-2-methansulfonylaminoethyl)-2-methylphenylendiamin-sesquisulfatmonohydrat, 4-(N-Ethyl-N-2-hydroxyethyl)-2-methylphenylendiaminsulfat und 4-N,N-Diethyl-2,2'-methansulfonylaminoethylphenylendiamin-hydrochlorid.

Weiterhin kann es zweckmäßig sein, den Lösungen Weißtöner, Weißkuppler und Oxidationsschutzsubstanzen zuzusetzen. Geeignete Oxidationsschutzmittel sind z.B. Hydroxylamin und Diethylhydroxylamin sowie Sulfite, die vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 g/l eingesetzt werden.

Als weitere Bestandteile kommen optische Aufheller, Gleitmittel, z.B. Polyalkylenglykole, Tenside, Stabilisatoren, z.B. heterocyclische Mercaptoverbindungen oder Nitrobenzimidazol und Mittel zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes in Frage. Die Entwicklerlösung kann Benzylalkohol enthalten oder benzylalkoholfrei sein.

Die erfindungsgemäßen Entwickler sind insbesondere wäßrige alkalische Lösungen, die einen pH-Wert oberhalb 7, insbesondere von 9 bis 13 aufweisen. Um diesen pH-Wert einzustellen, werden an sich bekannte Puffersubstanzen verwendet wie Alkalicarbonate und Alkaliphosphate.

Im Gebrauchszustand ist der pH-Wert im Entwicklungsbad I höher als im Entwicklungsbad II.

Bei Anwendung der erfindungsgemäßen Zweistufenentwicklung bei dem EP-2 bzw. AP-92 Prozeß (Gesamtentwicklungszeit 210 sec.) wird farbfotografisches Material entwickelt, dessen Silberhalogenidemulsionen im allgemeinen mindestens 70 Mol-% Bromid enthalten.

Die Silberhalogenidemulsionsschichten eines farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials, welches der erfindungsgemäßen Zweistufenentwicklung im Rahmen einer Schnellentwicklung gemäß RA-4 Prozeß mit einer Entwicklungsdauer von 45 sec. unterworfen wird, sollen mindestens 80 vorzugsweise mindestens 95 Mol-% Chlorid enthalten.

Die gebrauchsfertigen Lösungen können 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 bzw. KBr 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. Halogenidionen werden dabei üblicherweise nicht zugesetzt, außer beim frisch angesetzten Entwickler, da Halogenidionen aus dem fotografischen Material durch die Entwicklung freigesetzt werden.

Wird jedoch Halogenid von vornherein der Entwicklerregenerierlösung zugesetzt oder besteht die Möglichkeit der Verunreinigungen mit Halogenid durch andere Entwicklerbestandteile, so ändert sich entsprechend die Halogenidkonzentration in den Entwicklungsbädern I und II. Die vorstehend angegebenen Halogenidkonzentrationen beziehen sich auf die Verwendung von halogenidfreien Entwickler-Regenerierlösungen.

Nach der Entwicklung wird das fotografische Material wie üblich gestoppt, gebleicht, fixiert, gewässert und getrocknet, wobei Bleichen und Fixieren zum Bleichfixieren zusammengefaßt werden können, und die Wässerung durch ein Stabilisierbad ersetzt werden kann. Sofern das Bleich- oder Bleichfixierbad ausreichend sauer gestellt ist, kann auch auf das Stoppbad verzichtet werden.

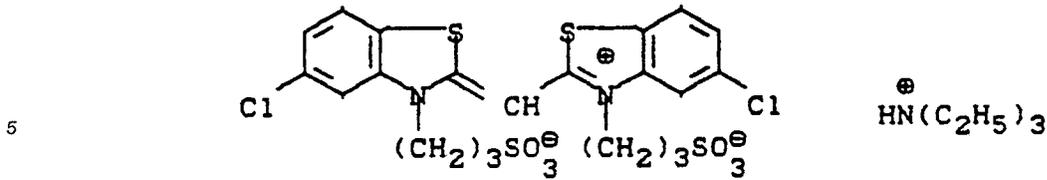
#### Beispiel 1

Ein Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier wurde mit folgenden Schichten versehen. Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m<sup>2</sup>.

1. Eine Substratschicht aus 200 mg Gelatine mit KNO<sub>3</sub>- und Chromalaunzusatz.
2. Eine Haftsicht aus 320 mg Gelatine.

3. Eine blauempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (20 mol-% Chlorid) aus 450 mg AgNO<sub>3</sub> mit 1600 mg Gelatine, 1,0 mmol Gelbkuppler, 27,7 mg 2,5-Dioctylhydrochinon und 650 mg Trikresylphosphat.

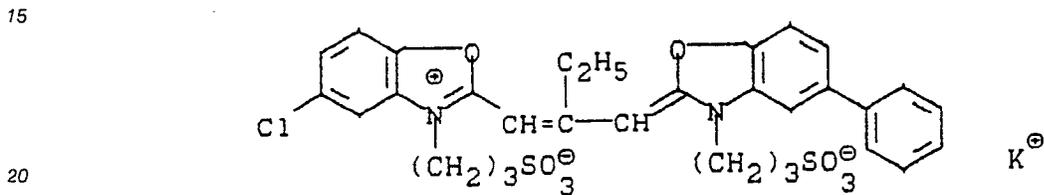
Die Emulsion wurde durch Doppeleinlauf mit einer Korngröße von 0,8 µm hergestellt, in der üblichen Weise geflockt, gewaschen und mit Gelatine redispersiert. Das Gewichtsverhältnis Gelatine-Silber (als AgNO<sub>3</sub>) betrug 0,5. Die Emulsion wurde anschließend mit 60 µmol Thiosulfat pro mol Ag zur optimalen Empfindlichkeit gereift, für den blauen Spektralbereich mit einer Verbindung der Formel



sensibilisiert und stabilisiert.

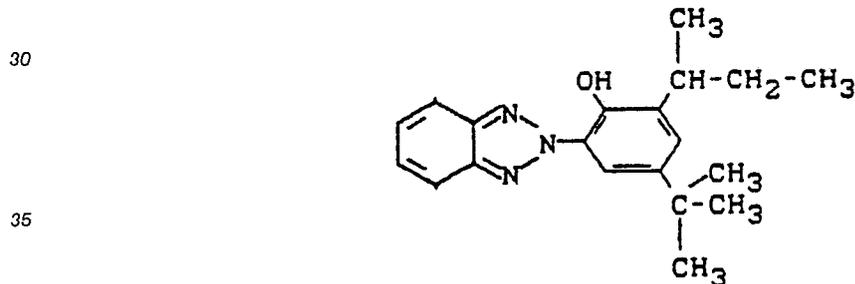
10 4. Eine Zwischenschicht aus 1200 mg Gelatine, 80 mg 2,5-Dioctylhydrochinon und 100 mg Trikresylphosphat.

5. Eine grünempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (20 mol-% Chlorid) aus 530 mg  $\text{AgNO}_3$  mit 750 mg Gelatine sensibilisiert mit der Verbindung der Formel



25 0,625 mmol Purpurkuppler, 118 mg  $\alpha$ -(3-t-Butyl-4-hydroxyphenoxy)-myristinsäureethylester, 43 mg 2,5-Dioctylhydrochinon, 343 mg Dibutylphthalat und 43 mg Trikresylphosphat.

6. Eine Zwischenschicht aus 1550 mg Gelatine, 285 mg eines UV-Absorbers der Formel

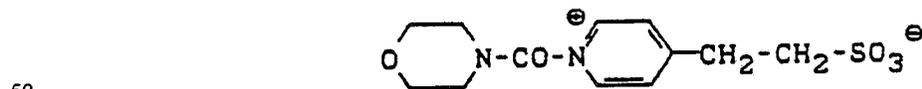


40 80 mg Dioctylhydrochinon und 650 mg Trikresylphosphat.

7. Eine rotempfindliche Silberbromidchloridemulsionsschicht (20 mol-% Chlorid) aus 400 mg  $\text{AgNO}_3$  mit 1470 mg Gelatine mit den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Verbindungen sensibilisiert, 0,780 mmol Blaugrünkuppler, 285 mg Dibutylphthalat und 122 mg Trikresylphosphat.

45 8. Eine Schutzschicht aus 1200 mg Gelatine, 134 mg eines UV-Absorbers gemäß 6, Schicht und 240 mg Trikresylphosphat.

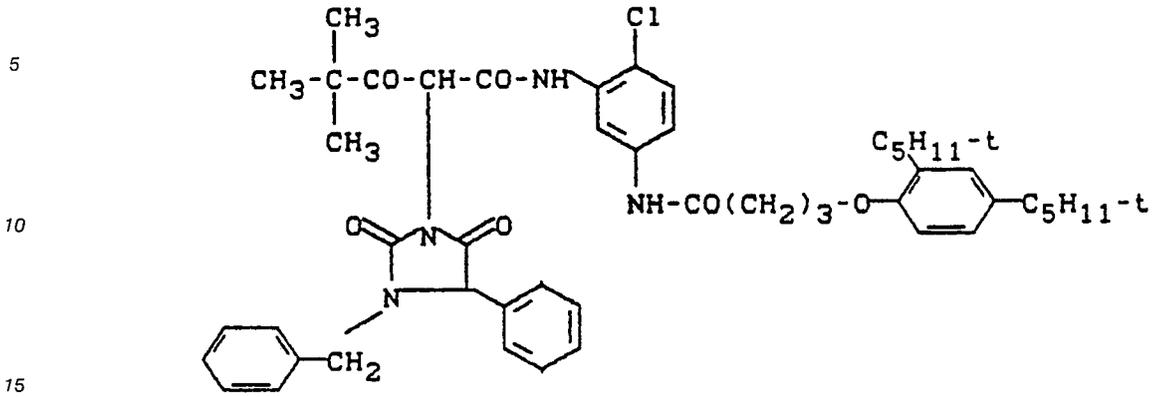
9. Eine Härtungsschicht aus 400 mg Gelatine und 400 mg Härtungsmittel der Formel



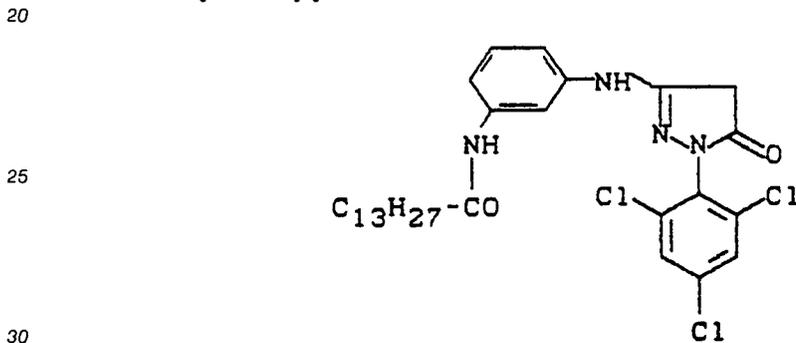
Als Farbkuppler wurden folgende Verbindungen verwendet:

55

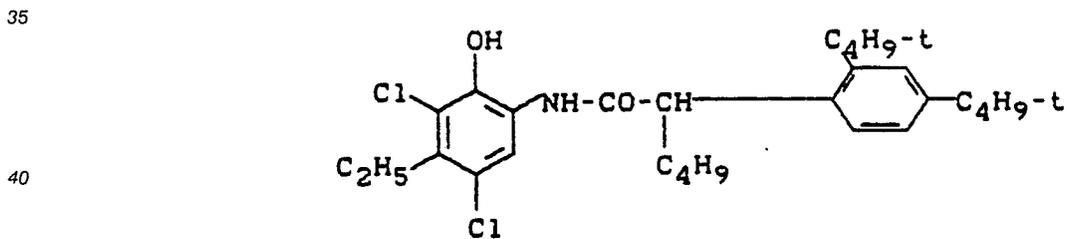
Gelbkuppler:



Purpurkuppler:



Blaugrünkuppler:



45 Im Vergleichsbeispiel wird ein Stufenkeil auf das oben beschriebene farbfotografische Material auf-  
 lichtet und unter üblichen Verarbeitungsbedingungen wie folgt verarbeitet:

50

Entwickler	210 s	38 ° C
Bleichfixierbad	90 s	38 ° C
Wässerung	210 s	33 ° C
Trocknen		

55 Es wurde eine überlauffreie Regenierquote von 60 ml/m<sup>2</sup> für den Entwickler eingesetzt, die den  
 Gebrauchszustand ergibt.

## Zusammensetzung der Bäder:

	Tanklösung Gebrauchszustand		Entwickler Regenerator	
5	Wasser	960 ml	960 ml	
	Diethylenglykol	30 ml	30 ml	
10	Benzylalkohol	10 ml	20 ml	
	Diethylentriaminpenta- essigsäure (DTPA)	3 g	3 g	
15	Hydroxyethandiphos- phonsäure, 60 gew.-%ig (HEDP)	0,5 ml	0,5 ml	
20	Hydroxylaminsulfat	2 g	6 g	
	Kaliumsulfid	1,5 g	5 g	

25

30

35

40

45

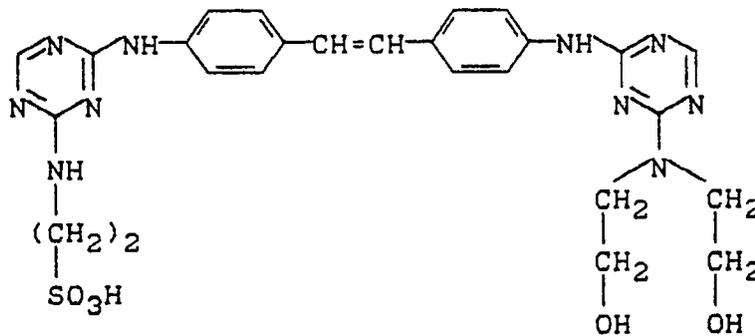
50

55

Fortsetzung

	Entwickler	
	Tanklösung Gebrauchszustand	Regenerator
5 10 15 20	4-(N-Ethyl-N-2-methansulfonyl- aminoethyl)-2-methyl- phenylendiamin-sesquisulfat- monohydrat (CD 3)	3 g 10 g
	Weißtöner W	2 g 3 g
	Kaliumbromid	3,8 g -
	Kaliumcarbonat	30 g 30 g
	pH-Wert Korrektur mit KOH	10,3 11,5

Weißtöner W



Bleichfixierbad-Tanklösung, Gebrauchszustand	
Wasser	950 ml
Natriumdisulfit	8 g
Ammoniumthiosulfat	80 g
Ammonium-Eisen-Ethylendiamintetraessigsäure	55 g
Silber	3 g
pH-Wert 6,8 (Korrektur mit Essigsäure)	

Die sensitometrischen Daten des verarbeiteten Stufenkeils hinsichtlich Schultergradation und Maximaldichten sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Erfindungsgemäßes Beispiel

Ein belichteter Stufenkeil wird erfindungsgemäß in den Entwicklern I und II entwickelt.  
 Der Gebrauchszustand wurde mit der gleichen Regenerierquote/m<sup>2</sup> und der gleichen  
 Entwicklerregenerator-Zusammensetzung wie im Vergleichsbeispiel erzeugt.

5

10

Verarbeitungsbedingungen:		
Entwickler I	30 s	27 °C
Entwickler II	180 s	38 °C
Bleichfixierbad	90 s	38 °C
Wässerung	210 s	33 °C
Trocknen		

15

### Zusammensetzung der Bäder:

20

25

30

35

40

45

50

55

#### Entwickler I

##### Tanklösung Gebrauchszustand

Wasser	950	ml
Diethylenglykol	30	ml
Benzylalkohol	15	ml
DTPA	3	g
HEDP, 60 Gew.-%	0,5	ml

#### Entwickler II

##### Tanklösung Gebrauchszustand

Wasser	950	ml
Diethylenglykol	30	ml
Benzylalkohol	10	ml
DTPA	3	g
HEDP, 60 Gew.-%	0,5	ml

## Zusammensetzung der Bäder: (Fortsetzung)

	<u>Entwickler I</u>		<u>Entwickler II</u>	
	Tanklösung Gebrauchszustand		Tanklösung Gebrauchszustand	
5				
10	Hydroxylaminsulfat	3 g	1,5 g	
	CD 3	8 g	3 g	
	Weißtöner W	2 g	1 g	
15	Kaliumbromid	0,3 g	3,5 g	
	Kaliumcarbonat	30 g	30 g	
20	pH-Wert	11,0	10,3	

Die Bleichfixierbadlösung im Gebrauchszustand hat die gleiche Zusammensetzung wie in dem Vergleichsbeispiel.

Die sensitometrischen Daten des verarbeiteten Stufenkeils hinsichtlich Schultergradation und Maximaldichten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Schultergradation, relativer Wert			Maximaldichte		
	Gelb	Purpur	Blaugrün	Gelb	Purpur	Blaugrün
Vergleichsbeispiel	1,90	3,00	2,90	2,20	2,50	2,42
erfindungsgemäßes Beispiel	3,00	3,20	3,10	2,40	2,55	2,45

Der Vergleich zeigt, daß die im Vergleichsbeispiel erzielten Werte der Schultergradation und der Maximaldichte der unten liegenden Gelbschicht im Verhältnis zu den Purpur- und Blaugrünwerten hinsichtlich Farbgleichgewicht zu niedrig liegen.

Die erfindungsgemäße Verarbeitung begünstigt die Entwicklung der unten liegenden Gelbschicht, sodaß die erzielten höheren Werte der Schultergradation und der Maximaldichte ein wesentlich besseres Farbgleichgewicht ergeben.

Beispiel 2

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger auf beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurde. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO<sub>3</sub> angegeben.

Schichtaufbau:

## 1. Schicht (Substratschicht):

0,2 g Gelatine

## 2. Schicht (blauempfindliche Schicht):

blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,8  $\mu\text{m}$ ) aus 0,63 g  $\text{AgNO}_3$  mit

1,38 g Gelatine

0,95 g Gelbkuppler Y

0,2 g Weißkuppler W

0,29 g Trikresylphosphat (TKP)

## 3. Schicht (Schutzschicht)

1,1 g Gelatine

0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,06 g Dibutylphthalat (DBP)

## 4. Schicht (grünempfindliche Schicht)

grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6  $\mu\text{m}$ ) aus 0,45 g  $\text{AgNO}_3$  mit 1,08 g Gelatine

0,41 g Purpurkuppler M

0,16 g  $\alpha$ -(3-t-Butyl-4-hydroxyphenoxy)-myristinsäureethylester

0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,34 g DBP

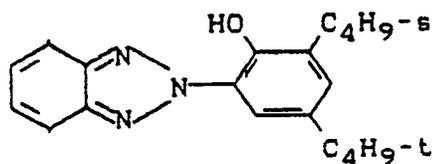
0,04 g TKP

## 5. Schicht (UV-Schutzschicht)

1,15 g Gelatine

0,6 g UV-Absorber der Formel

25



30

0,045 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,04 g TKP

## 6. Schicht (rotempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5  $\mu\text{m}$ ) aus 0,3 g  $\text{AgNO}_3$  mit

0,75 g Gelatine

0,36 g Blaugrünkuppler C

0,36 g TKP

## 7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,35 g Gelatine

0,15 g UV-Absorber gemäß 5. Schicht

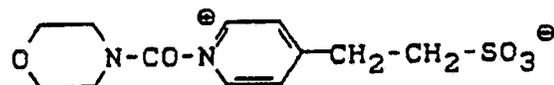
0,2 g TKP

## 8. Schicht (Schutzschicht)

0,9 g Gelatine

0,3 g Härtungsmittel H der folgenden Formel

50

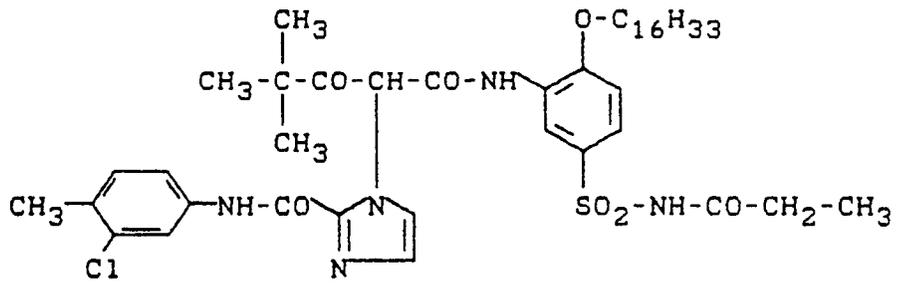


Die verwendeten Kuppler haben folgende Formel:

55

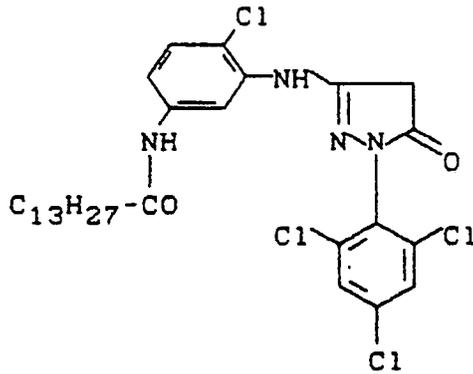
5

Y



10

M

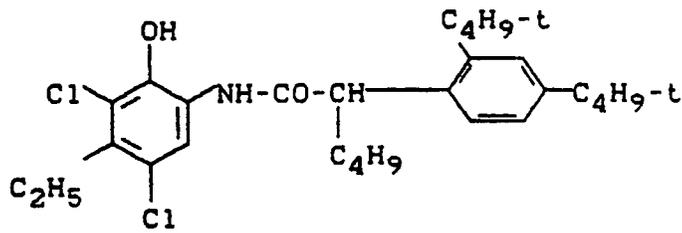


15

20

25

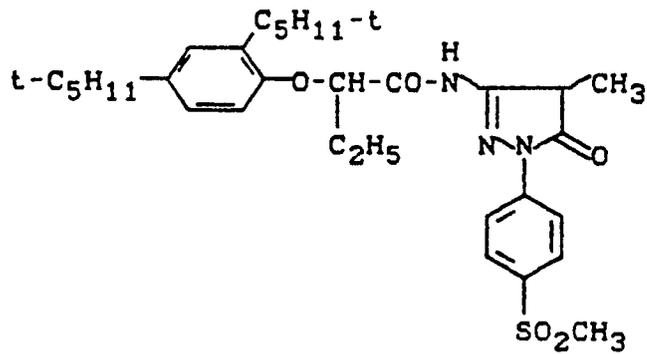
C



30

35

W



40

45

50 Im folgendem Vergleichsbeispiel wird ein Stufenkeil auf das oben beschriebene farbfotografische Material aufbelichtet und unter üblichen Verarbeitungsbedingungen wie folgt verarbeitet:

55

Entwickler	45 s	35 °C
Bleichfixierbad	45 s	35 °C
Wässerung	90 s	33 °C
Trocknen		

Es wurde eine überlauffreie Regenerierquote von 60 ml/m<sup>2</sup> für den Entwickler eingesetzt, die den Gebrauchszustand ergibt.

Zusammensetzung der Bäder:		
	Entwickler	
	Tanklösung	Regenerator
	Gebrauchszustand	
Wasser	960 ml	960 ml
Diethylenglykol	30 ml	30 ml
Iso-nonyl-phenoxipolyglycidol	0,5 g	0,5 g
4,5-Dihydroxy-1,3-benzoldisulfonsäure	0,5 g	0,5 g
Ethylendiamintetraessigsäure	2 g	2 g
Kaliumsulfid	0,1 g	0,3 g
N,N-Diethylhydroxyamin, 85 Gew.-%	2 ml	8 ml
Natriumchlorid	3 g	0,3 g
CD3	3 g	10 g
Kaliumcarbonat	20 g	20 g
pH-Wert	10,1	11,3

Die Bleichfixierbad-Tanklösung hat die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1, aber mit einem pH-Wert von 5,5 (Korrektur mit Essigsäure).

Die sensitometrischen Daten des verarbeiteten Stufenkeils hinsichtlich Schultergradation und Maximaldichten sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Erfindungsgemäßes Beispiel:

Ein belichteter Stufenkeil wird erfindungsgemäß in den Entwicklern I und II entwickelt. Der Gebrauchszustand wurde mit der gleichen Regenerierquote/m<sup>2</sup> und der gleichen Entwicklerregenerator-Zusammensetzung wie in dem Vergleichsbeispiel erzeugt.

Verarbeitungsbedingungen:		
Entwickler I	6 s	27 ° C
Entwickler II	39 s	35 ° C
Bleichfixierbad	45 s	35 ° C
Wässerung	90 s	33 ° C
Trocknen		

## Zusammensetzung der Bäder:

Entwickler I Tanklösung Gebrauchszustand			Entwickler II Tanklösung Gebrauchszustand		
Wasser	960	ml	960	ml	
Diethylenglykol	30	ml	30	ml	
Iso-nonyl-phenoxipoly- glycidol	0,5	ml	0,5	ml	
4,5-Dihydroxy- 1,3-benzoldisulfonsäure	0,5	g	0,5	g	

## Zusammensetzung der Bäder: (Fortsetzung)

Entwickler I Tanklösung Gebrauchszustand			Entwickler II Tanklösung Gebrauchszustand		
Ethylendiamintetra- essigsäure	2	g	2	g	
Kaliumsulfid	0,2	g	0,1	g	
N,N-Diethylhydroxyl- amin 85 Gew.-%	4	ml	2	ml	
Natriumchlorid	0,5	g	3	g	
CD 3	8	g	3	g	
Kaliumcarbonat	20	g	20	g	
pH-Wert	10,1		10,8		

Die Bleichfixierbad-Tanklösung hat die gleiche Zusammensetzung wie in dem Vergleichsbeispiel.  
Die sensitometrischen Daten des verarbeiteten Stufenkeils hinsichtlich Schultergradation und Maximaldichten sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

	Schultergradation, relativer Wert			Maximaldichte		
	Gelb	Purpur	Blaugrün	Gelb	Purpur	Blaugrün
Vergleichsbeispiel	2,25	2,70	2,80	1,85	2,50	2,60
erfindungsgemäßes Beispiel	2,90	2,80	2,90	2,35	2,55	2,60

Der Vergleich zeigt, daß die im Vergleichsbeispiel erzielten Werte der Schultergradation und der Maximaldichte der unten liegenden Gelbschicht im Verhältnis zu den Purpur- und Blaugrünwerten hinsichtlich Farbgleichgewicht zu niedrig liegen. Die Verarbeitung in dem erfindungsgemäßen Beispiel begünstigt die Entwicklung der unten liegenden Gelbschicht, sodaß die erzielten höheren Werte der Schultergradation und der Maximaldichte ein wesentlich besseres Farbgleichgewicht ergeben.

### Ansprüche

10

1. Farbfotografisches Entwicklerband zur Entwicklung von bildmäßig belichteten Silberhalogenidmaterialien, die auf einem reflektierendem Schichtträger mindestens drei lichtempfindlich Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit, denen ein Blaugrünkuppler, ein Purpurkuppler und ein Gelbkuppler jeweils spektral zugeordnet ist, enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklung in den Entwicklungsbädern I und II stattfindet, wobei im Gebrauchszustand der Entwicklungsbäder der Entwicklergehalt im Entwicklungsbad I größer ist als im Entwicklungsbad II und der Halogenidgehalt im Entwicklungsbad I kleiner ist als im Entwicklungsbad II.

15

2. Fotografisches Entwicklerbad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentrationen an Entwicklersubstanz im Entwicklungsbad I im Bereich von 0,01 bis 0,03 Mol/l und im Entwicklungsbad II im Bereich von 0,002 bis 0,02 Mol/l liegen.

20

3. Fotografisches Entwicklerbad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentrationen an Entwicklersubstanz im Entwicklungsbad I im Bereich von 0,014 bis 0,023 Mol/l und im Entwicklungsbad II im Bereich von 0,005 bis 0,01 Mol/l liegen.

25

4. Fotografisches Entwicklerbad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentrationen an Halogenid im Entwicklungsbad I im Bereich von 0,0015 bis 0,015 Mol/l und im Entwicklungsbad II im Bereich von 0,017 bis 0,04 Mol/l liegen.

30

5. Fotografisches Entwicklerbad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentrationen an Halogenid im Entwicklungsbad I im Bereich von 0,004 bis 0,008 Mol/l und im Entwicklungsbad II im Bereich von 0,02 bis 0,03 Mol/l liegen.

35

6. Verfahren zur Entwicklung eines belichteten farbfotografischen Materials unter Verwendung zweier Entwicklungsbäder I und II gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit des farbfotografischen Materials in Bad I weniger als 50 % der Gesamtentwicklungszeit beträgt.

40

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit des farbfotografischen Materials in Bad I im Bereich von 10-20 % der Gesamtentwicklungszeit liegt.

45

8. Verfahren zur Entwicklung eines belichteten farbfotografischen Materials unter Verwendung zweier Entwicklungsbäder I und II gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert in den Entwicklungsbädern I und II im Gebrauchszustand zwischen 9 und 13 liegt.

50

9. Verfahren zur Entwicklung eines belichteten farbfotografischen Materials unter Verwendung zweier Entwicklungsbäder I und II gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Gebrauchszustand der pH-Wert des Entwicklungsbades I höher ist, als der pH-Wert des Entwicklungsbades II.

55

45

50

55