

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **89120978.5**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **G03C 5/50**

22 Anmeldetag: **11.11.89**

30 Priorität: **24.11.88 DE 3839573**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**30.05.90 Patentblatt 90/22**

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

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE FR GB IT LI**

72 Erfinder: **Wernicke, Ubbo, Dr.**  
**Rather Mauspfad 21**  
**D-5000 Köln 90(DE)**  
Erfinder: **Mitzinger, Herbert**  
**Rommersberger Weg 3**  
**D-5253 Lindlar-Remshagen(DE)**

54 **Fotografisches Umkehrverfahren.**

57 Ein fotografisches Umkehrverfahren zur Herstellung von positiven fotografischen Bildern durch bildmäßige Belichtung des mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht enthaltenden lichtempfindlichen Materials, Schwarz-Weiß-Erstentwicklung des Materials, chemische Verschleierung, Farbentwicklung, Bleichen, Fixieren, Wässern oder Stabilisieren und Trocknen, bei dem das Material von der Erstentwicklung ohne jeden Zwischenschritt wie Zwischenwässerung oder diffuse Zweitbelichtung in die Farbentwicklung überführt wird, das Erstentwicklungsbad ausschließlich ein oder mehrere N,N-Dialkyl-p-phenylendiaminderivate als Entwickler sowie eine Zinn(II)-Komplexverbindung enthält und auf einen pH-Wert < 8 eingestellt ist, und das Farbentwicklungsbad ebenfalls ausschließlich ein oder mehrere N,N-Dialkyl-p-phenylendiaminderivate als Entwickler enthält und auf einen pH-Wert > 10 eingestellt ist, benötigt wesentlich weniger Zeit als das herkömmliche Verfahren, liefert aber gleichwertige Ergebnisse.

**EP 0 370 348 A1**

## Fotografisches Umkehrverfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung von fotografischen Umkehrmaterialien, das gegenüber herkömmlichen Verfahren von wesentlich kürzerer Dauer ist.

Bei dem fotografischen Umkehrverfahren wird unter Verwendung eines Farbdias durch Belichten eines negativ arbeitenden Farbumkehrpapiers durch eine spezielle Umkehrentwicklung ein positives farbiges Bild erzeugt. Dabei weist das Farbumkehrpapier wenigstens eine einen Gelbkuppler enthaltende blauempfindliche, wenigstens eine einen Purpurkuppler enthaltende grünempfindliche und wenigstens eine einen Blaugrünkuppler enthaltende rottempfindliche Silberhalogenidschicht auf.

Die übliche Umkehrverarbeitung nach dem chromogenen Farbverfahren gliedert sich in mindestens sechs Schritte:

- 10 - Erstentwicklung = Schwarz-Weiß-Negativentwicklung Das bei der Aufnahme bildmäßig belichtete Silberhalogenid wird durch einen Erstentwickler zu einem Schwarzweiß-Negativ entwickelt. Im allgemeinen werden Metol-Hydrochinon- oder Phenidon-Hydrochinon-Entwickler verwendet.
- Zwischenwässerung = Entfernen des Erstentwicklers zur Vermeidung von Nachentwicklung im Farbentwicklungsbad.
- 15 - Diffuse Zweitbelichtung oder chemische Verschleierung Alles im Erstentwickler nicht entwickelte Silberhalogenid wird entwickelbar gemacht.
- Farbentwicklung = Entwicklung des durch die Zweitbelichtung oder chemische Verschleierung aktivierten Silberhalogenids zu Silber und Farbstoffbildung.

Proportional zu dem im Farbentwickler reduzierten Silberhalogenid werden die Farbstoffe in entsprechender Menge aus Farbkuppler und dem entstehenden Entwickleroxidationsprodukt gebildet.

- 20 - Bleichen und Fixieren oder Bleichfixieren = Herauslösen des gesamten in Erst- und Farbentwicklung gebildeten Silbers, so daß ein positives Farbstoffbild übrig bleibt.
- Schlußwässerung oder Stabilisierbad = Auswaschung von Chemikalien und Stabilisierung von Bildfarbstoffen und Bildoberfläche.

25 Dieses Umkehrverfahren könnte erheblich einfacher, schneller und rationeller gestaltet werden, wenn man auf die Wässerung zwischen Erst- und Farbentwicklung und auf die diffuse Zweitentwicklung bzw. chemische Verschleierung in einem separaten Schritt verzichten könnte. Bei herkömmlicher Durchführung des Verfahrens unter Verzicht auf die Wässerung käme es jedoch durch Verschleppung des Erstentwicklers in den Farbentwickler in Verbindung mit der diffusen Zweitbelichtung zu einer Schwarz-Weiß Nachentwicklung, die die Qualität des fertigen Farbbildes stark beeinträchtigen würde.

30 Ein Verschleppen des Erstentwicklers wäre jedoch von untergeordneter Bedeutung, wenn er mit der Struktur des Farbentwicklers vergleichbar wäre und keine Nebenreaktionen im Farbentwicklungsbad verursachen würde.

Beim Einsatz von einem Farbentwickler im Erst- und Farbentwicklungsbad wäre ein Verschleppen des 35 Entwicklers bei Verzicht auf Zwischenwässerung ohne Nachteil, jedoch müßte dieser Entwickler im Erstentwicklungsbad zur Schwarz-Weiß-Entwicklung geeignet sein (Reduktion der belichteten Silberhalogenidkeime zu Bildsilber) und eine Kupplung des entstehenden Entwickleroxidationsprodukts mit den Farbkupplern im fotografischen Material dürfte nicht stattfinden.

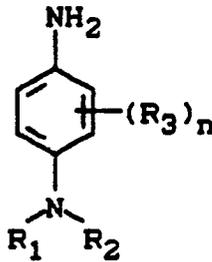
40 In DE-A-2 249 857 wird ein Verfahren zur Umkehrentwicklung beschrieben, bei dem in Erstentwicklungsbad sowohl ein Schwarz-Weiß-Entwickler als auch ein in seinen Farbkupplungsaktivitäten behinderter Farbentwickler eingesetzt wird. In einem zweiten Bad werden die kupplungsinhibierenden Wirkungen, hervorgerufen z.B. durch Sulfit, Ascorbinsäure etc., aufgehoben und die Farbkupplung kann stattfinden. Als Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die gleichzeitige Anwesenheit von zwei Entwicklertypen und den daraus resultierenden Abstimmungs- und Verfahrensprobleme anzusehen. Insgesamt wird nur eine mäßige 45 Bildqualität erreicht.

Aufgabe der Erfindung war es nun, ein Umkehrentwicklungsverfahren zu entwickeln, bei dem auf eine Wässerung zwischen dem Erst- und Farbentwicklungsbad und auf die diffuse Zweitbelichtung verzichtet werden kann, ohne daß die oben erwähnten Nachteile auftreten.

50 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein fotografisches Umkehrverfahren zur Herstellung von positiven fotografischen Bildern durch bildmäßige Belichtung des mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht enthaltenden lichtempfindlichen Materials, Schwarz-Weiß-Erstentwicklung des Materials, chemische Verschleierung, Farbentwicklung, Bleichen, Fixieren, Wässern oder Stabilisieren und Trocknen, bei dem das Material von der Erstentwicklung ohne jeden Zwischenschritt wie Zwischenwässerung oder diffuse Zweitbelichtung in die Farbentwicklung überführt wird, das Erstentwicklungsbad ausschließlich ein oder mehrere N,N-Dialkyl-p-phenylendiaminderivate als Entwickler sowie mindestens eine Zinn(II)-Komplexver-

bindung enthält und auf einen pH-Wert < 8 eingestellt ist, und das Farbentwicklungsbad ebenfalls ausschließlich ein oder mehrere N,N-Dialkyl-p-phenylendiaminderivate als Entwickler enthält und auf einen pH-Wert > 10 eingestellt ist.

Geeignete Entwicklersubstanzen des p-Phenylendiamintyps entsprechen der allgemeinen Formel



worin

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> H, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl und C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, R<sub>3</sub> H, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl und C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, Halogen, n 1 oder 2 bedeuten.

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.

Die Konzentrationen der Entwicklersubstanzen im Erstentwicklungsbad liegen im Bereich von 2 bis 20 g/l, vorzugsweise 4 bis 10 g/l.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden dem Zweitentwicklungsbad keine Entwicklersubstanzen zugesetzt, so daß nur die aus dem Erstentwicklungsbad eingeschleppten Anteile enthalten sind.

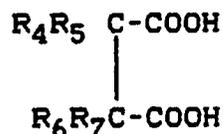
Vorzugsweise enthält das Erstentwicklungsbad wenigstens eine Substanz, die die Reaktion des Farbkupplers mit dem Entwickleroxidationsprodukt verhindert.

Geeignete Verbindungen sind z.B. Citracinsäure, Sulfid, Hydroxylamin und Derivate, Ascorbinsäure und Derivate und farblose Kuppler, die zu farblosen Kupplungsprodukten führen (Weißkuppler). Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 0,005 bis 0,1 Mol/l eingesetzt.

Die Konzentration der Zinn(II)-Komplexverbindungen im Erstentwicklungsbad beträgt 0,001 bis 0,05 Mol/l.

Als Komplexbildner für die Sn(II)-Komplex-Verbindungen sind insbesondere Carbonsäuren und Phosphonsäuren geeignet, wie z. B.:

Aminocarbonsäuren, wie z. B. Ethylendiamintetraessigsäure und die in der deutschen Offenlegungsschrift 1 814 834 genannten; Hydroxycarbonsäuren, wie beispielsweise Glucuronsäure und Citronensäure; Polycarbonsäuren wie Oxalsäure; Phosphonsäuren vom Typ der Nitrilomethylenphosphonsäuren und der Alkyldenphosphonsäuren, wie sie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 2 009 693 aufgeführt sind, Azacycloalkan-2,2-diphosphonsäuren, wie sie aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 610 678 bekannt sind oder Phosphonocarbonsäuren mit wenigstens einer Carboxy- und wenigstens einer Phosphonogruppe im Molekül, insbesondere Säuren folgender allgemeiner Formel:



worin

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxyl oder (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>X bedeuten, wobei X eine Phosphono- oder eine Carboxygruppe sein kann und m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Substituenten R<sub>4</sub> bis R<sub>7</sub> aus einer Phosphonogruppe besteht oder eine solche enthält.

Eine besonders geeignete Phosphonocarbonsäure ist 1,2,4-Tricarboxybutan-2-phosphonsäure. Die ge-

nannten Komplexbildner können in den erfindungsgemäß zu verwendenden Bädern einzeln oder in Kombination und gegebenenfalls im Überschuß, bezogen auf die vorhandenen Zinn-II-Ionen, eingesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält der Erstentwickler einen Phosphat- oder Acetatpuffer und ist auf einen pH-Wert <7 eingestellt. In diesem Fall kann auf Verbindungen, die eine Reaktion des Entwickleroxidationsproduktes mit dem Farbkuppler verhindern sollen, verzichtet werden.

Darüber hinaus kann es bei Anwendung dieses Verfahrens im Dauerbetrieb vorteilhaft sein, den beiden Entwicklerlösungen 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, Cyclohexandiamintetraessigsäure und Aminomalonsäure.

Weitere Kalziumkomplexbildner sind Polyphosphate, Phosphonsäuren, Aminopolyphosphonsäuren und hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid, z.B. Natriumhexametaphosphat, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotrimethylenphosphonsäure, 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.

Weiterhin kann es zweckmäßig sein, den Lösungen Weißtöner und/oder Weißkuppler zuzusetzen.

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 ferner weniger als 5 g/l Benzylalkohol enthalten; vorzugsweise ist sie benzylalkoholfrei.

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 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.

Nach der Entwicklung wird das fotografische Material wie üblich gebleicht, fixiert, gewässert und getrocknet, wobei Bleichen und Fixieren zum Bleichfixieren zusammengefaßt werden können, und die Wässerung durch ein Stabilisierbad ersetzt werden kann.

Als Farbumkehrmaterialien kommt insbesondere farbumkehrfotografisches Papier in Betracht, das insbesondere ein mit einer Barytschicht oder vorzugsweise  $\alpha$ -Olefinpolymerschicht (z.B. Polyethylen) laminiertes Papier ist, auf das die lichtempfindlichen Schichten aufgetragen sind.

Das Material enthält üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörnchen und Farbkuppler.

Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende Polymere ersetzt werden. Synthetische Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere deren Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Zucker, Stärke oder Alginate. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

Die Bindemittel sollen über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch

Umsetzung mit geeigneten Härtungsmitteln genügend widerstandsfähige Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen.

Die vorzugsweise verwendete Gelatine kann durch sauren oder alkalischen Aufschluß erhalten sein. Es kann auch oxidierte Gelatine verwendet werden. Die Herstellung solcher Gelatinen wird beispielsweise in The Science and Technology of Gelatine, herausgegeben von A.G. Ward und A. Courts, Academic Press 1977, Seite 295 ff beschrieben. Die jeweils eingesetzte Gelatine soll einen möglichst geringen Gehalt an fotografisch aktiven Verunreinigungen enthalten (Inertgelatine). Gelatinen mit hoher Viskosität und niedriger Quellung sind besonders vorteilhaft.

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid kann als Halogenid Chlorid, Bromid oder Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 15 Mol-% aus Iodid, zu 0 bis 100 Mol-% aus Chlorid und zu 0 bis 100 Mol-% aus Bromid bestehen. Bevorzugt sind Silberbromidchloridemulsionen mit einerseits mindestens 80 Mol-% Bromid und 0 bis 20 Mol-% Chlorid und andererseits mit mindestens 95 Mol-% Chlorid und 0 bis 5 Mol-% Bromid. Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt wenigstens 5:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke wesentlich größer als 5:1 ist, z.B. 12:1 bis 30:1.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2  $\mu\text{m}$  und 2,0  $\mu\text{m}$ , die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als  $\pm 30\%$  von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

Es können zwei oder mehrere Arten von Silberhalogenidemulsionen, die getrennt hergestellt werden, als Mischung verwendet werden.

Die fotografischen Emulsionen können unter Verwendung von Methinfarbstoffen oder anderen Farbstoffen spektral sensibilisiert werden. Besonders geeignete Farbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe und komplexe Merocyaninfarbstoffe.

Eine Übersicht über die als Spektralsensibilisatoren geeigneten Polymethinfarbstoffe, deren geeignete Kombinationen und supersensibilisierend wirkenden Kombinationen enthält Research Disclosure 17643/1978 in Abteilung IV.

Insbesondere sind die folgenden Farbstoffe - geordnet nach Spektralgebieten - geeignet:

40

#### 1. als Rotsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzthiazol, Benzselenzazol oder Naphthothiazol als basische Endgruppen, die in 5- und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy, Carbalkoxy, Aryl substituiert sein können sowie 9-Ethyl-naphthoxathia- bzw. -selencarbocyanine und 9-Ethyl-naphthothiaoxa- bzw. -benzimidazocarbocyanine, vorausgesetzt, daß die Farbstoffe mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff tragen.

#### 50 2. als Grünsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzoxazol, Naphthoxazol oder einem Benzoxazol und einem Benzthiazol als basische Endgruppen sowie Benzimidazocarbocyanine, die ebenfalls weiter substituiert sein können und ebenfalls mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff enthalten müssen.

55

#### 3. als Blausensibilisatoren

symmetrische oder asymmetrische Benzimidazo-, Oxa-, Thia- oder Selenacyanine mit mindestens einer Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Kern, sowie Apomerocyanine mit einer Rhodaningruppe.

Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromiden.

Den unterschiedlich sensibilisierten Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten Schicht befinden können. Gewöhnlich werden den rotempfindlichen Schichten Blaugrünkuppler, den grünempfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder  $\alpha$ -Naphtholtyp.

Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder der Pyrazoloazole.

Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des  $\alpha$ -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind  $\alpha$ -Benzoylacetanilidkuppler und  $\alpha$ -Pivaloylacetanilidkuppler.

## 20 Beispiel

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

### 30 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  $\mu$ m) aus 0,63 g AgNO<sub>3</sub> 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  $\mu$ m) aus 0,45 g AgNO<sub>3</sub> mit

1,08 g Gelatine

0,41 g Purpurkuppler M

0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

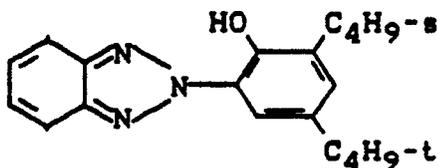
0,5 g DBP

0,04 g TKP

5. Schicht (UV-Schutzschicht)

- 5 1,15 g Gelatine  
0,6 g UV-Absorber der Formel

10



- 15 0,045g 2,5-Dioctylhydrochinon  
0,04 g TKP

6. Schicht (rotempfindliche Schicht)

- 20 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

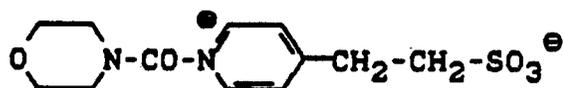
25

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

- 0,35 g Gelatine  
0,15 g UV-Absorber gemäß 5. Schicht  
30 0,2 g TKP

8. Schicht (Schutzschicht)

- 0,9 g Gelatine  
35 0,3 g Härtungsmittel der folgenden Formel



40

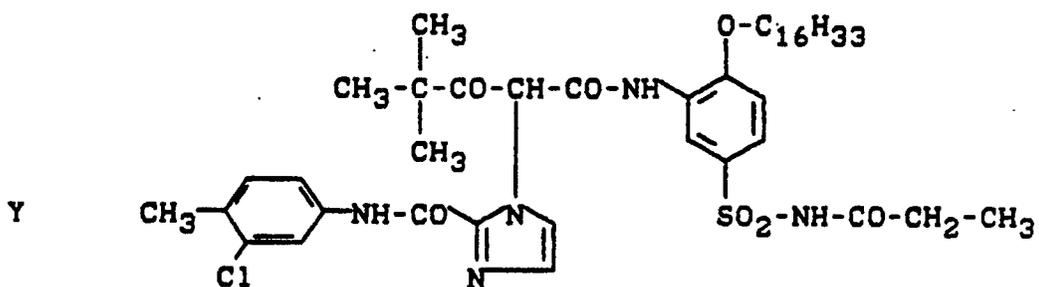
Die verwendeten Komponenten haben folgende Formel:

45

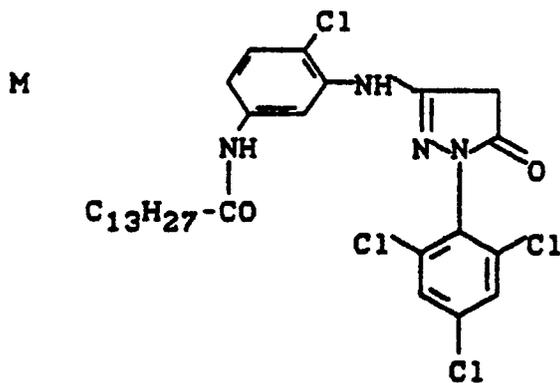
50

55

5

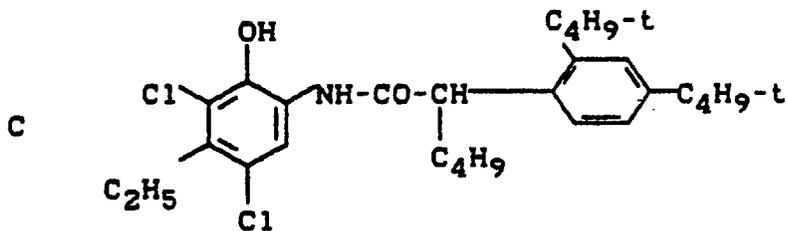


15

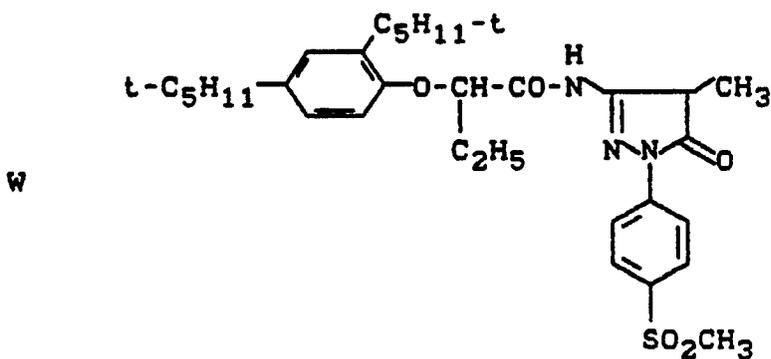


25

30



40



50 Ein Stufenkeil wird auf das oben beschriebene fotografische Aufzeichnungsmaterial aufbelichtet und wie folgt verarbeitet:

Erstentwickler 45 sec, 30 °C

Farbentwickler 45 sec, 30 °C

Bleichfixieren 45 sec, 30 °C

55 Wässern (3 x 15 sec) 45 sec, 30 °C

Trocknen

Die einzelnen Verarbeitungsbäder hatten die folgende Zusammensetzung:

Erstentwickler	
Wasser	800 ml
4-(N-Ethyl-N-2-hydroxyethyl)-2-methylphenylendiaminsulfatmonohydrat (CD 4)	7 g
Sn(II)-phosphonobutantricarbonsäure	3,2 g
Natriumsulfit	0,6 g
Citracinsäure	5 g
Kaliumcarbonat	20 g
pH-Einstellung auf 7,5, danach mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.	

Zweitentwickler	
Wasser	900 ml
EDTA	2 g
HEDP, 60 gew.-%ig	0,5 ml
Natriumchlorid	1 g
N,N-Diethylhydroxylamin, 85 gew.-%ig	5 ml
4-(N-Ethyl-N-2-methansulfonylaminoethyl)-2-methylphenylendiamin-sesquisulfatmonohydrat (CD 3), 50 gew.-%ig	8 ml
Kaliumcarbonat	25 g
pH-Einstellung auf pH 11 mit KOH bzw. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.	

Bleichfixierbad:	
Wasser	800 ml
EDTA	4 g
Ammoniumthiosulfat	100 g
Natriumsulfit	15 g
Ammonium-Eisen-EDTA-Komplex	60 g
3-Mercapto-1,2,4-triazol	2 g
pH-Einstellung auf pH 7,3 mit Ammoniak bzw. Essigsäure; mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.	

#### 45 Vergleichsbeispiel

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird

1. der Erstentwickler ohne Zinnkomplex eingesetzt,

2. nach dem Erstentwickler 60 sek. gewässert,

3. eine Zweitbelichtung durchgeführt und anschließend wie in Beispiel 1 weiter verarbeitet.

Beide Verfahren führen praktisch zu den gleichen sensitometrischen Ergebnissen in Bezug auf Gradation, Neutralität der Abstimmung, Maximaldichten, Weißen und Reinheit der Farben.

Erfindungsgemäß können mit Erfolg auch folgende Erst- und Zweitentwickler eingesetzt werden:

55

Erstentwickler:	
Wasser	800 ml
CD 3	10 g
Natriumsulfit	10 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	20 g
Sn(II)-Ionen (als Komplexverbindung)	0,3-3 g
pH-Einstellung auf 5,5 bis 7,5; mit Wasser auf 1 l auffüllen	

Zweitentwickler	
Wasser	900 ml
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	30 g
CD 3	0-5 g
Natriumsulfit	0-5 g
Sn(II)-Ionen (als Komplexverbindung)	0-1 g
pH-Einstellung mit KOH auf 10-13; mit Wasser auf 1 l auffüllen.	

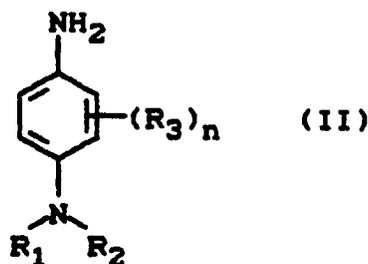
Als Komplexbildner kommen neben Phosphonobutantricarbonsäure Ethylendiamintetraessigsäure, Oxal-säure oder Gluconsäure in Betracht.

Der Zweitentwickler kann außerdem übliche Entwicklungsbeschleuniger wie Ethylendiamin oder Thio-ether enthalten.

### Ansprüche

1. Fotografisches Umkehrverfahren zur Herstellung von positiven fotografischen Bildern durch bildmäßige Belichtung des mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht enthaltenden lichtempfindlichen Materials, Schwarz-Weiß-Erstentwicklung des Materials, chemische Verschleierung, Farbentwicklung, Bleichen, Fixieren, Wässern oder Stabilisieren und Trocknen, bei dem das Material von der Erstentwicklung ohne jeden Zwischenschritt in die Farbentwicklung überführt wird, das Erstentwicklungsbad ausschließlich ein oder mehrere N,N-Dialkyl-p-phenylendiaminderivate als Entwickler sowie mindestens eine Zinn(II)-Komplexverbindung enthält und auf einen pH-Wert < 8 eingestellt ist, und das Farbentwicklungsbad ebenfalls ausschließlich ein oder mehrere N,N-Dialkyl-p-phenylendiaminderivate als Entwickler enthält und auf einen pH-Wert > 10 eingestellt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das N,N-Dialkyl-p-phenylendiaminderivat im Erstentwicklungsbad der Formel (II) entspricht



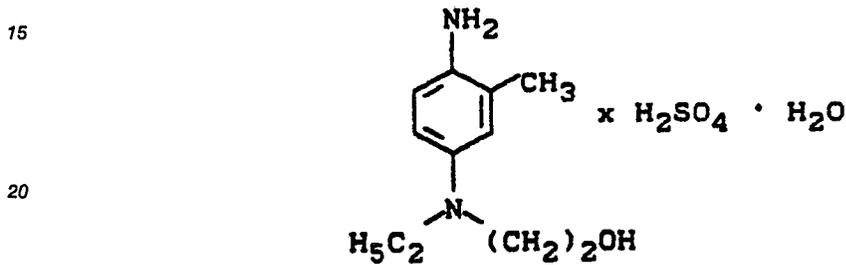
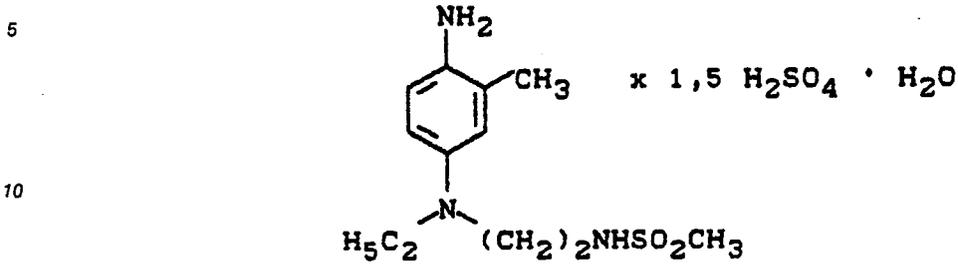
worin

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> H, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl und C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy,

R<sub>3</sub> H, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl und C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, Halogen,

n 1 oder 2 bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die N,N-Dialkyl-p-phenylendiaminderivate den beiden Formeln



25 entsprechen.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Entwicklersubstanzen im Erstentwicklungsbad im Bereich von 2 bis 20 g/l liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Zinn(II)-Komplexverbindungen im Erstentwicklungsbad 0,001 bis 0,05 Mol/l beträgt.

30 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner für die Zinn(II)-Komplexverbindungen Carbonsäuren und Phosphonsäuren eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexbildner der Formel



40 worin

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxyl oder (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>X bedeuten, wobei X eine Phosphono- oder eine Carboxygruppe sein kann und m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Substituenten R<sub>4</sub> bis R<sub>7</sub> aus einer Phosphonogruppe besteht oder eine solche enthält.

45 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Erstentwicklungsbad wenigstens eine Substanz enthält, die die Reaktion der Farbkuppler mit dem Entwickleroxidationsprodukt verhindert.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die die Kupplungsreaktion verhindernde mindestens eine Substanz in einer Menge von 0,005 bis 0,1 Mol/l eingesetzt wird.

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-2 449 919 (WEISSBERGER) * Spalte 1, Zeilen 4-11 * ----	1-9	G 03 C 5/50
A	FR-A-1 575 200 (FUJI) * Seite 5, Zeilen 31,33 * ----	1-9	
A	EP-A-0 001 415 (AGFA-GEVAERT) * Seite 6, Zeile 10 - Seite 7, Zeile 12; Seite 15, Zeile 31 * ----	1-9	
A,D	FR-A-2 156 227 (3M) * Ansprüche * & DE-A-2 249 857 -----	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G 03 C 5 G 03 C 7
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20-02-1990	Prüfer MAGRIZOS S.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			