



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
22.02.95 Patentblatt 95/08

⑤① Int. Cl.⁶ : **G03C 7/407**

②① Anmeldenummer : **90106527.6**

②② Anmeldetag : **05.04.90**

⑤④ **Verfahren zur Verarbeitung eines farbfotografischen Materials.**

③⑩ Priorität : **18.04.89 DE 3912639**

⑦③ Patentinhaber : **Agfa-Gevaert AG**
Kaiser-Wilhelm-Allee
D-51373 Leverkusen (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
24.10.90 Patentblatt 90/43

⑦② Erfinder : **Meckl, Heinz, Dr.**
Am Katterbach 54
D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)
Erfinder : **Reuter, Karl-Heinz**
Clarenbergweg 37
D-5020 Frechen 2 (DE)
Erfinder : **Tromnau, Rudolf, Dr.**
Im Weingartskamp 49
D-5000 Köln 80 (DE)

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
22.02.95 Patentblatt 95/08

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
DE FR GB IT

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
WO-A-87/04534
GB-A- 2 216 677

EP 0 393 429 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entwickeln, Bleichfixieren und Stabilisieren bzw. Wässern von fotografischen Materialien mit Silberchloridemulsionen innerhalb von höchstens 60 Sekunden Gesamtzeit, bei dem ein kontinuierlicher Betrieb durch Regenerieren der Bäder möglich ist. Insbesondere betrifft es die Verarbeitung von fotografischen Materialien mit reelektierenden Trägern.

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 einen Gelbkuppler enthaltende blauempfindliche, wenigstens eine einen Purpurkuppler enthaltende grünempfindliche und wenigstens eine einen Blaugrünkuppler enthaltende rotempfindliche Silberhalogenidemulsionschicht 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 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. Bisher hat nur der Agfacolor-Prozeß AP 95 Eingang in die Technik gefunden, der unter Einsatz des üblichen Farbnegativpapiers, das im wesentlichen Silberbromidemulsionen mit nur geringen Chloridanteilen (<20 Mol-% Cl), enthält, eine Entwicklungszeit von 45 Sekunden gestattet.

Technisch angewendet wird seit einiger Zeit in zunehmenden Maße 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. Dazu kommt eine Bleichfixierbadzeit von 45 Sekunden und eine Stabilisierbadzeit von 90 Sekunden in vier Kaskadenstufen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Verarbeitungsprozeß von höchstens 60 Sekunden Gesamtdauer zu schaffen, der durch Regenerierung der Verarbeitungsbäder kontinuierlich durchgeführt werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum kontinuierlichen Verarbeiten eines farbfotografischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterials durch Entwickeln, Bleichfixieren und Stabilisieren bzw. Wässern sowie Regenerieren der Verarbeitungslösungen, wobei die Gesamtverarbeitungszeit höchstens 60 Sekunden beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschichten des fotografischen Materials einen Chloridgehalt von mindestens 80 Mol-% aufweisen und die Konzentration an Halogenid im Entwicklungsbad im Gebrauchszustand 10^{-2} mol/l nicht übersteigt, wobei der Anteil an Chlorid am Halogenid des Entwicklungsbades mindestens 80 mol-% beträgt.

Vorzugsweise enthalten die Silberhalogenidemulsions-Schichten des verwendeten fotografischen Materials mehr als 95 mol-% Chlorid. Der Anteil an Chlorid am Halogenid des Entwicklungsbades im Gebrauchszustand beträgt vorzugsweise ebenfalls mehr als 95 mol-%.

Eine Gesamtverarbeitungsdauer von höchstens 60 Sekunden erfordert bevorzugt eine Prozeßaufteilung in Badzeiten von 8 bis 12 Sekunden Entwicklung, 8 bis 12 Sekunden Bleichfixierung und 3 x 5 bis 12 Sekunden Stabilisierung. Die kurze Entwicklungszeit ist nur mit einem extrem halogenidarmen Bad möglich. Dafür benötigt man einen Regenerator, der das aus dem Material während der Entwicklung austretende Halogenid so niedrig hält, daß das anfangs erhaltene sensitometrische Ergebnis auch im Dauerbetrieb aufrechterhalten wird.

Die Temperatur in Entwicklungs-, Bleichfixier- und Stabilisierbad liegt vorzugsweise im Bereich von 35 bis 40°C.

Es wurde gefunden, daß bei der Entwicklung von 1 m² eines durchschnittlich bildmäßig belichteten Silberhalogenidmaterials mit 99,5 Mol-% Chlorid $9 \cdot 10^{-4}$ mol/l Chlorid in die Entwicklerlösung übertreten, wenn die Entwicklungszeit 10 Sekunden beträgt. Bei der Standardentwicklungszeit von 45 Sekunden treten dagegen $2,95 \cdot 10^{-3}$ mol/l über.

Regeneriert man ein halogenidfreies Bad mit einem ebenfalls halogenidfreien Regenerator, so reicht sich das austretende Chlorid bei einer Entwicklungszeit von 10 Sekunden je nach Regenerierquote unterschiedlich hoch in der Lösung an. Zum Beispiel ist der Gleichgewichtszustand bei der üblichen Quote von 160 ml/m² mit $5,7 \cdot 10^{-3}$ mol/l Chlorid erreicht. Im üblichen Standardprozeß von 45 Sekunden Entwicklungsdauer und 160 ml/m² Regenerierquote beträgt die Gleichgewichtskonzentration dagegen $1,9 \cdot 10^{-2}$ mol/l Chlorid, wenn man nur die aus dem Material austretende Chloridmenge in Rechnung stellt. Bei der sehr niedrigen Re-

generierquote von 100 ml/m² beträgt die Anreicherung im Falle von 10 Sekunden Entwicklungszeit $9 \cdot 10^{-3}$ mol/l, bei 45 Sekunden dagegen $3 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Diese niedrigen Chlorid-Konzentrationen unter 10^{-2} mol/l beeinflussen die sensitometrischen Ergebnisse so wenig, daß sie sich von denen des chloridfreien Anfangszustandes praktisch nicht unterscheiden. Damit ist ein konstanter Regenerierbetrieb möglich.

Die Ursache dieser geringen Chloridbelastung liegt darin, daß die Schichtquellung nach 10 Sekunden erst zu etwa 65 % abgelaufen ist. Die schichteinwärts gerichtete Strömung hemmt den auswärts gerichteten Stoffaustausch erheblich. Beim nachfolgenden Bleichfixierbad wird die Quellung gestoppt und auf diesem Stand gehalten, wodurch der hier wesentliche Stoffaustausch nicht behindert wird. Die beim Stabilisieren wieder einsetzende Quellung erreicht einen niedrigeren Endwert als üblich, so daß weniger Wasser beim Trocknen beseitigt werden muß.

Es war überraschend, daß die vom Standardprozeß her zu erwartende Chloridmenge nur zu einem geringen Teil in die Lösung übergeht, daß also der Stoffaustausch zwischen Schichtpaket und Lösung einseitig behindert wird.

Andererseits war unerwartet, daß der Bleichfixiervorgang, der auf unbehindertem Stoffaustausch in beiden Richtungen beruht, nicht gehemmt wird. Das Bleichfixierbad stoppt nämlich die Quellung.

Der Entwickler-Regenerator enthält bevorzugt kein Halogenid.

Die Entwicklertankfüllung ist bevorzugt halogenidfrei. Die Konzentration an Chlorid im Regenerierbetrieb sollte 10^{-2} mol/l nicht übersteigen.

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 4-(N-Ethyl-N-2-methansulfonylaminoethyl)-2-methylphenylendiaminesquisulfatmonohydrat und 4-(N-Ethyl-N-2-hydroxyethyl)-2-methylphenylendiaminsulfat.

Darüber hinaus kann es bei Anwendung dieses Verfahrens im Dauerbetrieb vorteilhaft sein, der Entwicklerlösung 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, Hydroxyethyl-ethylendiamintrisessigsäure, Cyclohexandiamintetraessigsäure und Aminomalonsäure.

Weitere Kalziumkomplexbildner sind Polyphosphate, Phosphonsäuren, Aminopolyposphonsäuren und hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid, z.B. Natriumhexametaphosphat, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-trimethylenphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure wirkt auch als Eisenkomplexbildner.

Des weiteren ist es vorteilhaft, der Entwicklerlösung Eisenkomplexbildner zuzusetzen.

Spezielle Eisenkomplexbildner sind z.B. 4,5-Dihydroxy-1,3-benzoldisulfonsäure, 5,6-Dihydroxy-1,2,4-benzotrisulfonsäure 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, der Lösung 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 Entwicklerlösung ist insbesondere eine wäßrige alkalische Lösung, die einen pH-Wert oberhalb 7, insbesondere von 9 bis 13 aufweist. Um diesen pH-Wert einzustellen, werden an sich bekannte Puffersubstanzen verwendet wie Alkalicarbonat und Alkaliphosphate.

Nach der Farbentwicklung wird das Material üblicherweise gebleicht und fixiert. Bleichung und Fixierung können getrennt voneinander oder auch zusammen durchgeführt werden. Als Bleichmittel können die üblichen Verbindungen verwendet werden, z.B. Fe³⁺-Salze und Fe³⁺-Komplexsalze.

Als Eisen(III)-ionenkomplexsalze eignen sich Komplexe von Eisen(III)-ionen und einem chelatbildenden Mittel wie einer Aminopolycarbonsäure, einer Aminopolyposphonsäure oder einem Salz davon, insbesondere

einem Alkalimetallsalz oder Ammoniumsalz.

Typische Beispiele chelatbildender Mittel sind Ethylendiamintetraessigsäure; Dinatriumethylendiamintetraacetat; Diammoniumethylendiamintetraacetat; Tetra(trimethylammonium)-ethylendiamintetraacetat; Tetra-
kaliumethylendiamintetraacetat; Tetranatriumethylendiamintetraacetat; Trinatriumethylendiamintetraacetat;
5 Diethylentriaminpentaessigsäure; Pentanatriumdiethylentriaminpentaacetat; Ethylendiamin-N-(β -hydroxyethyl)-N,N',N'-triessigsäure; Trinatrium ethylendiamin-N-(β -hydroxyethyl)-N,N',N'-triacetat; Triammoniumethyl-
endiamin-N-(β -hydroxyethyl)-N,N',N'-triacetat; Propylendiamintetraessigsäure; Dinatriumpropylendiaminte-
traacetat; Nitrilotriessigsäure; Trinatriumnitrilotriacetat; Cyclohexandiamintetraessigsäure; Dinatriumcyclohe-
xandiamintetraacetat; Nitrilotriessigsäure; Trinatriumnitrilotriacetat; Cyclohexandiamintetraessigsäure; Dinatrium-
10 cyclohexandiamintetraacetat; Iminodiessigsäure; Dihydroxyethylglycin; Ethylether-diamintetraessigsäure; Glykol-
etherdiamintetraessigsäure; Ethylendiamintetrapropionsäure; Phenylendiamintetraessigsäure; 1,3-Diaminopropa-
nol-N,N,N',N'-tetramethylenphosphonsäure; Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetramethylenphosphonsäure; 1,3-Propyl-
lendiamin-N,N,N',N'-tetramethylenphosphonsäure, usw.

Das Eisen(III)-ionenkomplexsalz kann in der Form des Komplexsalzes verwendet oder in situ in dem
15 Bleich- oder Bleichfixierbad hergestellt werden. Geeignete Kationen sind Alkalikationen und Ammonium; letz-
teres ist bevorzugt.

In einem Bleich-Fixier-Bad können übliche Fixiermittel, d.h. wasserlösliche, Silberhalogenid auflösende
Mittel, wie Thiosulfat (z.B. Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Ammoniumnatriumthiosulfat, Kaliumthiosul-
fat, usw.); Thiocyanate (z.B. Natriumthiocyanat, Ammoniumthiocyanat, Kaliumthiocyanat, usw.); Thioetherver-
20 bindungen (z.B. Ethylenbisthioglykolsäure, 3,6-Dithia-1,8-octandiol, usw.); und Thioharnstoffe allein oder in
einer Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden. Zusätzlich können spezielle Bleich-Fixier-
Mittel, die eine Kombination eines Fixiermittels und eine große Menge einer Halogenidverbindung wie Kali-
umjodid enthalten, ebenfalls verwendet werden.

In der Bleich-Fixier-Zusammensetzung ist das Eisen(III)-ionenkomplexsalz üblicherweise in einer Menge
25 von 0,1 bis 1 Mol/l vorhanden. Die Menge des Fixiermittels beträgt im allgemeinen 0,2 bis 4 Mol pro Liter der
Bleich-Fixier-Lösung.

Bleich-Fixier-Lösungen können darüber hinaus konservierende Mittel wie Sulfite (z.B. Natriumsulfit, Ka-
liumsulfit, Ammoniumsulfit, usw.), Hydroxylamin, Hydrazin, Aldehyd-Bisulfit-Addukte (z.B. Acetaldehydnatri-
umbisulfitaddukt), usw. enthalten. Darüber hinaus können verschiedene optische Aufheller, Entschäumungs-
30 mittel, oberflächenaktive Mittel, organische Lösungsmittel (z.B. Methanol) und bekannte Bleich-Fixier-
Beschleunigungsmittel, z.B. Polyaminverbindungen. (US-PS 3 578 457), Thioharnstoffe (US-PS 3 617 283),
Iodide (DE-PS 1 127 715), Polyethylenoxide (DE-PS 966 410), Stickstoff enthaltende heterocyclische Verbin-
dungen (DE-PS 1 290 812) und andere Thioharnstoffe verwendet werden. Der pH-Wert der Bleich-Fixier-
Lösung liegt bei der Verwendung gewöhnlich bei 4,0 bis 9,0, besonders bevorzugt bei 5,0 bis 8,0.

Auf das Bleichfixierbad oder Fixierbad folgt meist eine Wässerung, die als Gegenstromwässerung aus-
geführt ist oder aus mehreren Tanks mit eigener Wasserzufuhr besteht.

Günstige Ergebnisse können bei Verwendung eines darauf folgenden Schlußbades, das keinen oder nur
wenig Formaldehyd enthält, erhalten werden.

Die Wässerung kann aber durch ein Stabilisierbad vollständig ersetzt werden, das üblicherweise im Ge-
40 genstrom geführt wird. Dieses Stabilisierbad enthält üblicherweise ein Fungizid und ein Eisenmaskierungs-
mittel. Es kann zusätzlich Sulfite, Sulfit-Aldehyd-Addukte, Netzmittel, Metallsalze, Ammoniumsalze und Gly-
kole enthalten.

Für die einzelnen Verarbeitungsbäder gelten die folgenden bevorzugten Ausführungsformen:

45	Entwickler	10 \pm 2 Sekunden
		38 \pm 0,5°C
		pH = 10,6 \pm 0,1 Tank
		10,8 \pm 0,1 Regenerator
50	Bleichfixierbad	Regenerierquote 100 ml/m ²
		10 \pm 2 Sekunden
		38 \pm 1°C
		pH = 5,0 \pm 0,2
55	Stabilisierbad	Regenerierquote 100 ml/m ²
		3 x 7 \pm 2 Sekunden
		38 \pm 1°C
		pH = 5,0 \pm 0,2
		Regenerierquote 250 ml/m ² .

Beispiel 1

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 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Schichtaufbau 1:

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 µm) aus 0,63 g AgNO₃ 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 µm) aus 0,45 g AgNO₃ mit

1,08 g Gelatine

0,41 g Purpurkuppler M

0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

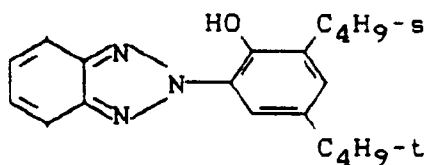
0,34 g DBP

0,04 g TKP

5. Schicht (UV-Schutzschicht)

1,15 g Gelatine

0,6 g UV-Absorber der Formel



0,045g 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 µm) aus 0,3 g AgNO₃ mit

0,75 g Gelatine

0,36 g Blaugrünkuppler C

0,36 g TKP

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,35 g Gelatine

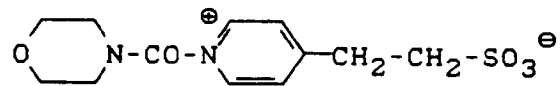
0,15 g UV-Absorber gemäß 5. Schicht

0,2 g TKP

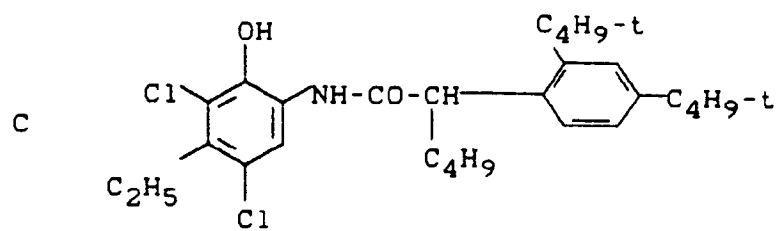
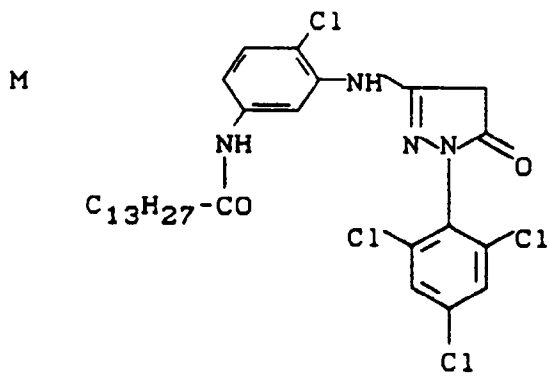
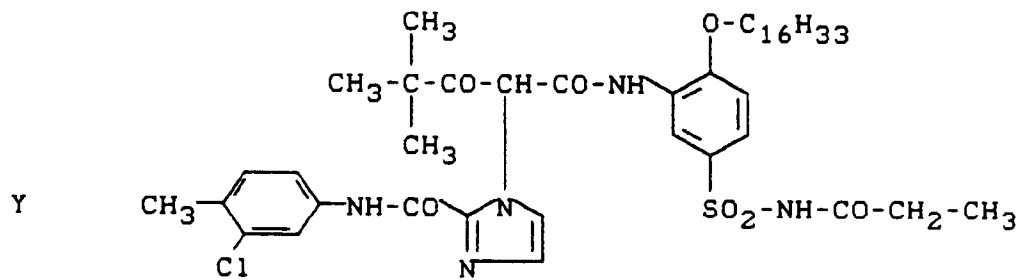
8. Schicht (Schutzschicht)

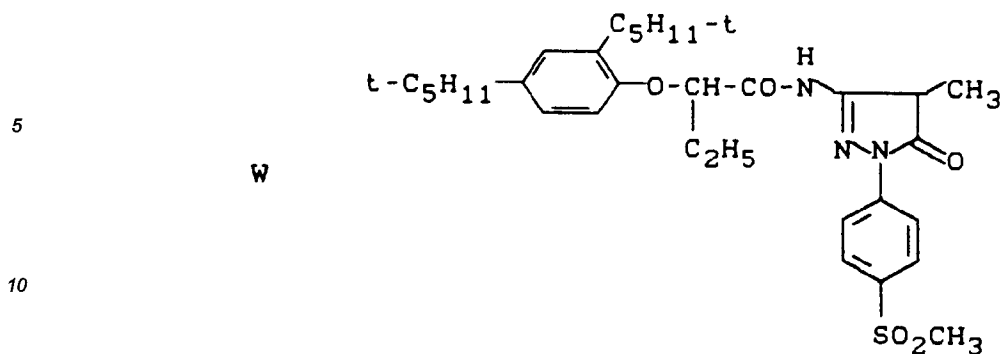
0,9 g Gelatine

0,3 g Härtungsmittel H der folgenden Formel



Die verwendeten Komponenten haben folgende Formel:





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

20	Prozeß 1	Entwickler 1	45 Sekunden 35° C
	(Vergleich)	Bleichfixierbad 1	45 Sekunden 35° C
		Stabilisierbad 1	3 x 30 Sekunden 35° C

25 Entwickler 1

	In 1 Liter sind enthalten:	Tankfüllung	Regenerator
	Diethylhydroxylamin	5 g	6,5 g
30	Diethylenglykol	20 ml	30 ml
	4-(N-Ethyl-N-2-methansulfonyl-aminoethyl)-2-methylphenylen-	5,7 g	7,2 g
35	diamin-sesquisulfatmonohydrat (CD 3)		
40	Kaliumsulfid	0,2 g	0,3 g
	Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)	2 g	3 g
45	Kaliumcarbonat	28 g	28 g
	Kaliumchlorid	2,4 g	1,2 g
	pH mit Kaliumhydroxid einstellen:	10,1	10,5
50			

55

Bleichfixierbad 1

	In 1 Liter sind enthalten:	Tankfüllung = Regnerator
5	Ammoniumthiosulfat	140 g
	Ammoniumsulfid	20 g
	Mercaptotriazol	1,5 g
10	Ammonium-Eisen-EDTA	114 g
	EDTA	15 g
	pH (mit Essigsäure einstellen) = 5,0	

15 Stabilisierbad 1

	In 1 Liter sind enthalten:	Tankfüllung = Regenerator
	Hydroxyethandiphosphonsäure	4 g
20	Natriumsulfid	2 g
	5-Chlor-2-methylisothiazolidon-(3)	0,1 g
	pH (mit Natriumhydroxid einstellen) = 5,0	

25

Das gleiche Material wird nach Belichtung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verarbeitet:

30	Prozeß 2	Entwickler 2	10 Sekunden 38,5° C
		Bleichfixierbad 2	10 Sekunden 38,5° C
		Stabilisierbad 2	3 x 7 Sekunden 38,5° C

35 Entwickler 2

	In 1 Liter sind enthalten:	Tankfüllung	Regenerator
	Diethylhydroxylamin	5 g	6,5 g
40	Diethylenglykol	80 ml	100 ml
	CD-3	10,5 g	17,5 g
	Kaliumsulfid	0,2 g	0,3 g
45	Ethylendiamintetraessigsäure	2 g	2 g
	Kaliumcarbonat	20 g	20 g
	pH mit Kaliumhydroxid ein-		
	stellen:	10,6	10,8

50

55

Bleichfixierbad 2

	In 1 Liter sind enthalten: Tankfüllung = Regenerator		
5	Ammoniumthiosulfat	140 g	
	Ammoniumsulfid	20 g	
	Mercaptotriazol	1,5 g	
10	Ammonium-Eisen-EDTA	114 g	
	EDTA	15 g	
	pH mit Essigsäure einstellen:	5,0	

15 Stabilisierbad 2

	In 1 Liter sind enthalten: Tankfüllung = Regenerator		
20	Hydroxyethandiphosphonsäure	10 g	
	5-Chlor-2-methylisothiazol-		
	lidon-(3)	0,1 g	
	Glyzerinsulfid	18 ml	
25	pH mit Natriumhydroxid ein-		
	stellen:	5,0	

30 Der Vergleich der Entwicklungsergebnisse der erfindungsgemäßen Verfahrensweise 2 mit der standard-gemäßen Verfahrensweise 1 zeigt gleich gute Qualität nach beiden Verfahren.

Beispiel 2

35 Wenn im Prozeß 2 Entwickler 2 im Regenerierbetrieb eingesetzt wird, erreicht das aus dem Material in die Lösung übertretende Kaliumchlorid einen Gleichgewichtswert von 0,7 g/l, wenn man mit 100 ml/m² rege-neriert.

Entwickler 3

40	In 1 Liter sind enthalten: Tankfüllung			Regenerator
	Diethylhydroxylamin	5 g		wie Ent-
45	Diethylenglykol	80 ml		wickler 2
	CD-3	10,5 g		
	Kaliumsulfid	0,2 g		
	Ethylendiamintetraessigsäure	2 g		
50	Kaliumcarbonat	20 g		
	Kaliumchlorid	0,7 g		
	pH mit Kaliumhydroxid ein-			
55	stellen:	10,6		

Bleichfixierbad wie Bleichfixierbad 2

Stabilisierbad wie Stabilisierbad 2

Entwickelt man belichtetes Material auf diese Weise und vergleicht die sensitometrischen Ergebnisse mit denen von Prozeß 2, so findet man keinen signifikanten Unterschied.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zum kontinuierlichen Verarbeiten eines farbfotografischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterials durch Entwickeln, Bleichfixieren und Stabilisieren bzw. Wässern sowie Regenerieren der Verarbeitungslösungen, wobei die Gesamtverarbeitungszeit höchstens 60 Sekunden beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschichten des fotografischen Materials einen Chloridgehalt von mindestens 80 Mol-% aufweisen und die Konzentration an Halogenid im Entwicklungsbad im Gebrauchszustand 10^{-2} mol/l nicht übersteigt, wobei der Anteil an Chlorid am Halogenid des Entwicklungsbades mindestens 80 mol-% beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschichten des verwendeten fotografischen Materials einen Chloridgehalt von mehr als 95 mol-% aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Chloridanteil des Halogenids im Entwicklungsbad im Gebrauchszustand größer als 95 mol-% ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Entwickler-Regenerator kein Halogenid enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklungsdauer im Bereich von 8 bis 12 Sekunden und die Bleichfixierzeit im Bereich von 8 bis 12 Sekunden liegt und daß das Stabilisierbad aus drei Tanks besteht, die in Gegenstromanordnung geschaltet sind und daß die Verweilzeit des fotografischen Materials in jedem Tank im Bereich von 5 bis 12 Sekunden liegt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im Entwicklungs-, Bleichfixier- und Stabilisierbad im Bereich von 35 bis 40°C liegt.

Claims

1. Process for continuous processing of a colour photographic silver halide recording material by development, bleach-fixing and stabilisation or rinsing and regeneration of the processing solutions, wherein the total processing time is at most 60 seconds, characterised in that the silver halide emulsion layers of the photographic material have a chloride content of at least 80 mol.% and the halide concentration in the developing bath in the service state does not exceed 10^{-2} mol/l, wherein the proportion of chloride in the halide of the developing bath is at least 80 mol.%
2. Process according to claim 1, characterised in that the silver halide emulsion layers of the photographic material used have a chloride content of more than 95 mol.%.
3. Process according to claim 1, characterised in that the proportion of chloride in the halide in the developing bath in the service state is greater than 95 mol.%.
4. Process according to claim 1, characterised in that the developer/regenerator contains no halide.
5. Process according to claim 1, characterised in that the duration of development is in the range from 8 to 12 seconds and the bleach-fixing time is in the range from 8 to 12 seconds and that the stabilising bath consists of three tanks which are connected in a countercurrent arrangement and that the residence time of the photographic material in each tank is in the range from 5 to 12 seconds.
6. Process according to claim 1, characterised in that the temperature in the development, bleach-fixing and stabilising baths is in the range from 35 to 40°C.

Revendications

1. Procédé pour le traitement continu d'un matériau d'enregistrement à l'halogénure d'argent photographique couleur par développement, blanchiment-fixage et stabilisation ou lavage ainsi que régénération des solutions de traitement, la durée totale de traitement étant de 60 s au plus, caractérisé en ce que les couches d'émulsions d'halogénure d'argent du matériau photographique ont une teneur en chlorure d'au moins 80 mol % et la concentration en halogénure dans le bain révélateur à l'état d'usage ne dépasse pas 10^{-2} mol/l, la fraction de chlorure dans l'halogénure du bain de développement étant d'au moins 80 mol %.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les couches d'émulsions d'halogénure d'argent du matériau photographique utilisé ont une teneur en chlorure de plus de 95 mol %.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la fraction de chlorure de l'halogénure dans le bain de développement à l'état d'usage est de plus de 95 mol %.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le régénérateur du révélateur ne contient pas d'halogénure.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la durée de développement est dans la gamme de 8 à 12 s et la durée de blanchiment-fixage dans la gamme de 8 à 12 s et en ce que le bain stabilisant consiste en 3 cuves qui sont branchées à contre-courant et en ce que la durée de passage du matériau photographique dans chaque cuve est dans l'intervalle de 5 à 12 s.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température dans le bain de développement, le bain de blanchiment-fixage et le bain stabilisant est dans l'intervalle de 35 à 40°C.