



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 429 973 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90121873.5**

51 Int. Cl.⁸: **G03C 5/305, G03C 1/38**

22 Anmeldetag: **15.11.90**

30 Priorität: **21.11.89 DE 3938573**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.06.91 Patentblatt 91/23

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL Patentblatt

71 Anmelder: **DU PONT DE NEMOURS
(DEUTSCHLAND) GMBH
Du Pont Strasse 1
W-6380 Bad Homburg(DE)**

72 Erfinder: **Kiesslich, Günter, Dr.
Gärtnerweg 15
W-6057 Dietzenbach(DE)
Erfinder: Wadewitz, Günter
Oberwöllstädter Strasse 11
W-6365 Rosbach(DE)**

54 **Verfahren zum Entwickeln photographischer Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien.**

57 Entwickelt man photographische Silberhalogenidmaterialien, die nichtionische fluorhaltige oberflächenaktive Substanzen enthalten, in hydrochinon- und sulfitreichen Entwicklern, dann wird das aufgezeichnete Bild durch weiße Flecken gestört. Dieser Fehler verschwindet, wenn man ein Netzmittel in einer Menge von mindestens 0,1 g/l in dem Entwickler löst. Die Erfindung kann bei der Herstellung von Bildern mittels Silberhalogenidmaterialien, insbesondere in der medizinischen Diagnostik und in der Reproduktionstechnik, angewendet werden.

EP 0 429 973 A1

VERFAHREN ZUM ENTWICKELN PHOTOGRAPHISCHER SILBERHALOGENIDAUFZEICHNUNGSMATERIALIEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entwickeln von photographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien, insbesondere für die Anwendung in der Röntgendiagnostik und in der Reproduktionstechnik.

Aus der Patentschrift DE 21 24 262-C2 ist bekannt, photographische Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien durch Beschichten von flexiblen Trägern mit lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen herzustellen, die nichtionische fluorierte oberflächenaktive Substanzen enthalten. Die so erhaltenen Materialien haben eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften, beispielsweise eine geringe Neigung zu elektrostatischer Aufladung.

Entwickelt man solche Materialien mit Hilfe einer Rollenentwicklungsmaschine, dann wird das aufgezeichnete Bild durch das Auftreten heller Flecken gestört. Diese Flecken erscheinen in unterschiedlicher Form und Größe in unregelmäßigen Abständen. Sie sind äußerst störend, da sie beispielsweise bei diagnostischen Röntgenaufnahmen zu Fehldiagnosen führen können. Insbesondere beobachtet man ihr Erscheinen bei der Verwendung von konzentrierten Entwicklern, die mehr als 15 g/l einer Dihydroxybenzol-Entwicklersubstanz, beispielsweise Hydrochinon, und mehr als 0,15 mol/l eines Alkalimetallsulfits enthalten und die einen pH von nicht mehr als 11,5 besitzen. Solche Entwickler werden für die Verwendung in Rollenentwicklungsmaschinen wegen ihrer Stabilität, Aktivität und Ausnutzbarkeit bevorzugt (siehe z.B. L. F. A. Mason, Processing Chemistry, Focal Press, London und New York 1966, Seite 151, Tabelle).

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, das Entwicklungsverfahren für Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien, welche nichtionische fluorhaltige oberflächenaktive Substanzen enthalten, so fortzubilden, daß das Auftreten des beschriebenen Fehlers vermieden wird.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zum Entwickeln von photographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien, welche nichtionische fluorierte oberflächenaktive Substanzen enthalten mit einem Entwickler, der mindestens 15 g/l einer Dihydroxybenzol-Entwicklersubstanz und mindestens 0,15 mol/l eines Alkalimetallsulfits enthält, bei einem pH von höchstens 11,5, gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß der Entwickler ein Netzmittel in einer Konzentration von mindestens 0,1 g/l gelöst enthält.

Die Aufgabe wird auch gelöst durch die Verwendung eines Entwicklers, der bei einem pH-Wert von höchstens 11,5 mindestens 15 g/l einer Dihydroxybenzol-Entwicklerverbindung, mindestens 0,15 mol/l eines Alkalimetallsulfits und mindestens 0,1 g/l eines Netzmittels in gelöster Form enthält, zum fleckenfreien Entwickeln von photographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien, welche nichtionische fluorierte oberflächenaktive Substanzen enthalten

Das Netzmittel ist dabei so auszuwählen, daß es in der Entwicklerlösung in einer Konzentration von mindestens 0,1 g/l klar löslich ist. Netzmittel, die lediglich dispergiert werden, sind nicht geeignet, da sie ihrerseits die Bildung von Schlamm fördern und zur Verunreinigung der entwickelten Materialien führen können. Eine obere Grenze für die Konzentration existiert grundsätzlich nicht; aus praktischen Gründen (Schaumbildung, Kosten) sollten 10 g/l nicht überschritten werden.

Bevorzugt werden für die Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens anionische Netzmittel verwendet. Diese sind auch in der leicht alkalischen Entwicklerlösung im allgemeinen leichter löslich als kationische oder nichtionische Substanzen. Außerdem beeinflussen sie im allgemeinen das Photographische Ergebnis weniger als kationische Netzmittel.

Ein bevorzugter Konzentrationsbereich für das Netzmittel liegt oberhalb von 0,5 g/l.

Folgende Netzmittel haben sich für die Ausführung des Verfahrens besonders bewährt:

45

50

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei der Verwendung von photographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien, insbesondere in der medizinischen Diagnostik mit Röntgenstrahlen und in der Reproduktionstechnik angewendet werden.

5 Ausführungsbeispiel:

Eine Silberiodobromidemulsion, deren Kristalle ein mittleres Kornvolumen von 0,4 μm^3 einen Iodidgehalt von 2 Molprozent hatten, wurde auf beide Seiten eines Polyethylenterephthalat-Schichtträgers aufgetragen. Die Emulsion enthielt 100 g Gelatine je mol Silber und übliche Zusätze zur chemischen Sensibilisierung und Stabilisierung sowie übliche Beschichtungshilfsmittel. Das Silberauftragsgewicht auf jeder Seite betrug 2,6 g/m². Auf die Emulsionsschicht wurde auf beiden Seiten eine Gelatine-Schutzschicht mit einem Auftragsgewicht von je 1,3 g/m² aufgetragen. Außerdem enthielt die Schutzschicht noch eine nichtionische fluorhaltige oberflächenaktive Substanz, wie für die verschiedenen, im übrigen gleichen Proben in der Tabelle angegeben.

15 35 x 43 cm große Blätter der verschiedenen Probefilme wurden so belichtet, daß ihre optische Dichte nach der Verarbeitung zwischen 1 und 2 lag. Die belichteten Blätter wurden in einer Rollenentwicklungsmaschine in 90 s Gesamtverarbeitungszeit bei 34 °C verarbeitet, wobei ein handelsübliches Fixierbad und einer der folgenden Entwickler benutzt wurden:

		Entwickler	
		Formel A	Formel B
20	Hydrochinon (g/l)	25,0	10,0
	Alkalidisulfit (als mol/l SO ₃ ⁻⁻⁻)	0,22	0,10
25	Benzotriazol (mg/l)	95	95
	Phenylpyrazolidinon (g/l)	1,7	1,7
	Kaliumbromid (g/l)	6,0	6,0
	Kaliumhydroxid (g/l)	50,0	50,0
30	Borsäure (g/l)	10,5	10,5
	Glutardialdehyd-Kaliumbisulfit (g/l)	15,0	15,0
	Netzmittel gemäß Tabelle pH mit Natronlauge oder Schwefelsäure eingestellt auf	10,3	10,3

35 Die entwickelten Filmbblätter wurden mit Hilfe eines Lichtkastens auf das Vorhandensein von weißen Flecken untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle am Ende der Beschreibung enthalten.

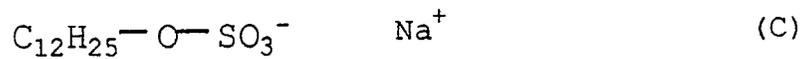
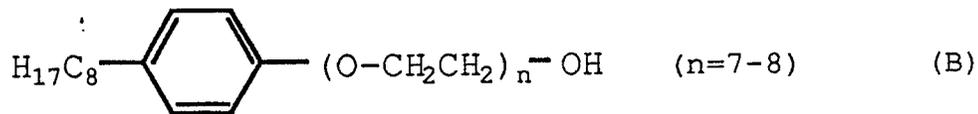
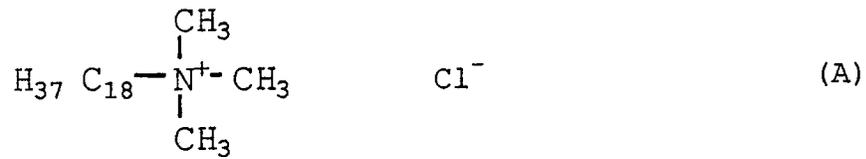
Die Löslichkeit der als Vergleichssubstanzen verwendeten Netzmittel A, B und C im Entwickler der Formel A liegt unter 0,1 g/l. Nachstehend sind die Strukturformeln dieser Substanzen angegeben:

40

45

50

55



Tabelle

Versuch	Entwickler	Netzmittel		fluorhaltige Substanz		weiße Flecken	Bemerkungen
		Stoff	Menge (g/l)	Stoff	Menge (mg/m ²)		
1	A	-	-	II-1	12,5	ja	Vergleich
2	A	-	-	II-3	38,0	ja	Vergleich
3	A	-	-	II-2	25,0	ja	Vergleich
4	A	I-2	0,090	II-1	12,5	ja	Vergleich
5	A	I-2	0,125	II-1	12,5	nein	Erfindung
6	A	I-2	2,0	II-1	12,5	nein	Erfindung
7	A	I-2	0,125	II-2	25,0	nein	Erfindung
8	A	I-3	0,125	II-3	38,0	nein	Erfindung
9	A	I-1	0,9	II-1	12,5	nein	Erfindung
10	A	A	gesätt.	II-1	12,5	ja	Vergleich
11	A	B	gesätt.	II-1	12,5	ja	Vergleich
12	A	C	gesätt.	II-1	12,5	ja	Vergleich
13	B	-	-	II-1	12,5	nein	Vergleich

50 Ansprüche

1. Verfahren zum Entwickeln von photographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien, welche nicht-ionische fluoridierte oberflächenaktive Substanzen enthalten mit einem Entwickler, der mindestens 15 g/l einer Dihydroxybenzol-Entwicklersubstanz und mindestens 0,15 mol/l eines Alkalimetallsulfits enthält, bei einem pH von höchstens 11,5, dadurch gekennzeichnet, daß der Entwickler ein Netzmittel in einer Konzentration von mindestens 0,1 g/l gelöst enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1,



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,Y	US-A-3 754 924 (W.F.DE GEEST) * das ganze Dokument * - - -	1-5	G 03 C 5/305 G 03 C 1/38
Y	US-A-2 000 353 (A.SCHAEFFER) * Spalte 1, Zeilen 7 - 40 ** Ansprüche 1-8 * - - -	1-5	
A	US-A-4 840 881 (Y.WATANABE ET AL) * Spalte 9, Zeilen 13 - 18 ** Columns 10,11-compounds (33)-(38) @ Spalte 15, Zeilen 50 - 55 @ Spalte 16, Zeilen 28 - 36 * - - -	1	
A	US-A-4 859 567 (E.OKUTSU) * Spalte 4, Zeile 50 - Spalte 5, Zeile 18 ** Spalte 6, Zeilen 22 - 44 ** Spalte 7, Zeilen 20 - 22 * - - - - -	1-5	
			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G 03 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	05 Februar 91	BOLGER W.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	