

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 653 678 A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94117175.3**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: **G03C 7/407, G03C 7/413**

22 Anmeldetag: **31.10.94**

30 Priorität: **11.11.93 DE 4338526**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**17.05.95 Patentblatt 95/20**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT NL**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**  
**Kaiser-Wilhelm-Allee**  
**D-51373 Leverkusen (DE)**

72 Erfinder: **Reuter, Karl-Heinz**  
**Clarenbergweg 37**  
**D-50226 Frechen (DE)**  
Erfinder: **Tappe, Gustav, D.I.**  
**Kurt-Schumacher-Ring 84**  
**D-51377 Leverkusen (DE)**  
Erfinder: **Schmuck, Arno, Dr.**  
**Marktstrasse 7**  
**D-42799 Leichlingen (DE)**

54 **Verarbeitung eines farbfotografischen Silberhalogenidmaterials.**

57 Ein Verfahren zur Verarbeitung eines farbfotografischen Silberhalogenidmaterials, dessen Silberhalogenidemulsionen zu wenigstens 90 Mol-% aus Silberchlorid bestehen, mit den Schritten

- (a) Belichten,
- (b) Entwickeln mit einem Farentwickler,
- (c) Behandeln mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder einer Verbindung, die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> freisetzt,

bei dem der Farentwickler ein Oxidationsschutzmittel mit einem positiven Redoxpotential, gemessen gegen eine Pt/Ag/AgCl-Elektrode, enthält, zeichnet sich durch eine Erhöhung der Empfindlichkeit aus.

EP 0 653 678 A2

Die Erfindung betrifft ein sogenanntes Entwicklungs-Verstärkungsverfahren ausgehend von einem farbfotografischen Silberhalogenidmaterial mit chloridreichen Silberhalogenidemulsionen.

Bei der Entwicklung farbfotografischer Aufzeichnungsmaterialien entsteht an den belichteten Stellen das Oxidationsprodukt des Entwicklers (EOP), das in der gleichen Schicht mit dem dort vorhandenen Kuppler zum gewünschten Farbstoff kuppelt (üblicherweise je nach Schicht Gelb, Purpur oder Blaugrün).

Bei einem ökonomisch und ökologisch besonders vorteilhaften Verfahren kann man entweder die Silberhalogenidmenge des Materials oder die Menge der Entwicklersubstanz in der Entwicklungslösung oder sowohl Silberhalogenidmenge als auch Menge der Entwicklersubstanz oder die Entwicklungszeit drastisch reduzieren und dennoch ein farbstarkes Bild erhalten, wenn man auf den Entwicklungsschritt die Behandlung mit einer oxidierenden Substanz, den sogenannten Verstärkungsschritt folgen läßt, wobei als oxidierende Substanz  $H_2O_2$  oder ein  $H_2O_2$ -abspaltendes Mittel verwendet wird (Entwicklungs-Verstärkungsverfahren).

Entwicklung und Verstärkung können auch in einem Bad durchgeführt werden (Monobadverfahren). Nachteilig ist aber die geringe Stabilität des Monobades.

Vorteilhafter ist das Zweibadverfahren, bei dem Entwicklung und Verstärkung in getrennten Bädern vorgenommen werden.

Dieses bekannte Verfahren ist besonders erfolgreich, wenn farbfotografische Silberhalogenidmaterialien verwendet werden, deren Silberhalogenidemulsionen zu wenigstens 90 Mol-%, insbesondere wenigstens 98 Mol-% aus Silberchlorid bestehen. Sofern die Silberhalogenidemulsionen ein weiteres Halogenid enthalten, ist dies bevorzugt Bromid. Die farbfotografischen Materialien können sowohl Farbfilme als auch Printmaterialien wie Farbdisplayfilm oder Colorpapier sein. Letztere sind bevorzugt.

Dennoch ist es wünschenswert, die Empfindlichkeit der Materialien, die für die Verarbeitung im Entwicklungs/Verstärkungsverfahren geeignet sind, weiter zu steigern. Dies kann grundsätzlich durch Veränderung des Materials als auch durch Veränderung der Verarbeitung geschehen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß eine erhebliche Empfindlichkeitssteigerung dadurch erreicht werden kann, wenn man dem Entwicklungsbad in einem Entwicklungsverstärkungsverfahren ein Oxidationsschutzmittel zusetzt, dessen Redoxpotential gemessen gegen eine Platin/Ag/AgCl-Elektrode positiv ist und insbesondere +50 bis +500 mV beträgt.

Derartige Oxidationsschutzmittel, z.B. Hydroxylammoniumsulfat bzw. -chlorid, Amidosulfonsäure, Hydrazin und Hydrazinderivate und Ascorbinsäure, wovon Hydroxylammoniumsalze bevorzugt sind, wurden bereits als Oxidationsschutzmittel in fotografischen Verarbeitungsbädern für den üblichen Prozeß ohne Verstärkungsschritt (z.B. E6-Prozeß der Eastman Kodak Company) verwendet, ohne aber empfindlichkeitssteigernd zu wirken. Sie konnten im RA-4-Prozeß der Eastman Kodak Company für die Verarbeitung von Materialien mit chloridreichen Emulsionen wegen ihres stark reduzierenden Charakters nicht verwendet werden und wurden z.B. durch das mildere Oxidationsschutzmittel Diethylhydroxylamin ersetzt.

Geeignete Oxidationsschutzmittel und Vergleichsverbindungen mit ihren Redoxpotentialen sind die folgenden (Bestimmung in wäßriger Lösung bei 20 °C mit einer Lösung, die 6 g der Verbindung pro Liter enthält):

| Verbindung                 | Redoxpotential | Bemerkung |
|----------------------------|----------------|-----------|
| Hydroxylaminsulfat         | +120 mV        | Erfindung |
| Ascorbinsäure              | +90 mV         | "         |
| Aminoessigsäure            | +180 mV        | "         |
| Toluolsulfinsäure, Na-Salz | +190 mV        | "         |
| Amidosulfonsäure           | +460 mV        | "         |
| Diethylhydroxylamin        | -150 mV        | Vergleich |
| Natriumsulfit              | -165 mV        | "         |

Die Meßelektrode ist Platin, die Bezugselektrode Ag/AgCl,

Umso überraschender ist die empfindlichkeitssteigernde Wirkung der Verbindungen mit einem positiven Redoxpotential im Entwicklungs-Verstärkungsverfahren, wenn damit Materialien mit hohen Chloridgehalten in den Emulsionen verarbeitet werden.

Das Oxidationsschutzmittel wird vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 15 g, insbesondere 3 bis 9 g/l Entwickler eingesetzt.

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen tritt auch bei Anwesenheit weiterer Oxidationsschutzmittel, z.B. Diethylhydroxylamin, ein. Das Material kann eine Silberhalogenidmenge, angegeben als die äquivalente  $AgNO_3$ -Menge bis zu 1,5 g/m<sup>2</sup> aufweisen. Für diesen Fall sollte sich an Entwicklung und

Verstärkung eine Fixierung in der üblichen Weise, z.B. mit einem Thiosulfat, und eine Wässerung oder Stabilisierung sowie die Trocknung anschließen.

Bei extrem silberarmen Materialien mit  $\text{AgNO}_3$ -Mengen von 0,005 bis 0,5 g/m<sup>2</sup> kann auch auf das Fixieren verzichtet werden, da die maximal entstehende Silbermenge so gering ist, daß der Farbeindruck des Produktes kaum beeinträchtigt wird.

Auf das Bleichen kann in beide Fällen verzichtet werden.

Bei dem Silberhalogenid kann es sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können.

Es können auch verzwillingte, z. B. 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 auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke 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 µm und 2,0 µm, die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Die Emulsionen können außer 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 nach verschiedenen Methoden (z.B. P. Glafkides, Chimie et Physique Photographique, Paul Montel, Paris (1967), G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, The Focal Press, London (1966), V.L. Zelikman et al, Making and Coating Photographic Emulsion, The Focal Press, London (1966) aus löslichen Silbersalzen und löslichen Halogeniden hergestellt werden.

Die Fällung des Silberhalogenids erfolgt bevorzugt in Gegenwart des Bindemittels, z.B. der Gelatine und kann im sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden.

Die als Bindemittel vorzugsweise verwendete Gelatine kann 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 widerstandsfähigen 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. 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. Die Gelatine kann teilweise oder ganz oxidiert sein.

Nach abgeschlossener Kristallbildung oder auch schon zu einem früheren Zeitpunkt werden die löslichen Salze aus der Emulsion entfernt, z.B. durch Nudeln und Waschen, durch Flocken und Waschen, durch Ultrafiltration oder durch Ionenaustauscher.

Die fotografischen Emulsionen können Verbindungen zur Verhinderung der Schleierbildung oder zur Stabilisierung der fotografischen Funktion während der Produktion, der Lagerung oder der fotografischen Verarbeitung enthalten.

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z. B. von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), S. 2 - 58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, (subst.) Benzotriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z. B. Mercaptobenzthiazole,

Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure Nr. 17643 (1978), Abschnitt VI, veröffentlicht.

5 Die Stabilisatoren können den Silberhalogenidemulsionen vor, während oder nach deren Reifung zugesetzt werden. Selbstverständlich kann man die Verbindungen auch anderen fotografischen Schichten, die einer Halogensilberschicht zugeordnet sind, zusetzen.

Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Verbindungen eingesetzt werden.

10 Die Silberhalogenidemulsionen werden üblicherweise chemisch gereift, beispielsweise durch Einwirkung von Goldverbindungen oder Verbindungen des zweiwertigen Schwefels.

Die fotografischen Emulsionsschichten oder andere hydrophile Kolloidschichten des erfindungsgemäß hergestellten lichtempfindlichen Materials können oberflächenaktive Mittel für verschiedene Zwecke enthalten, wie Überzugshilfen, zur Verhinderung der elektrischen Aufladung, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften, zum Emulgieren der Dispersion, zur Verhinderung der Adhäsion und zur Verbesserung der 15 fotografischen Charakteristika (z.B. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.).

Die Silberhalogenidmaterialien werden für unterschiedliche Bereiche des sichtbaren Spektrums des Lichtes durch Zusatz von Sensibilisierungsfarbstoffen empfindlich gemacht.

Geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, insbesondere der folgenden Klassen:

1. Rotsensibilisatoren

20 Dicarbocyanine mit Naphthothiazol oder Benzthiazol als basischen Endgruppen, die in 5- und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy substituiert sein können sowie 9.11-alkylen-verbrückte, insbesondere 9.11-Neopentylthiadicarbocyanine mit Alkyl- oder Sulfoalkylsubstituenten am Stickstoff.

2. Grünsensibilisatoren

9-Ethylloxacarbocyanine, die in 5-Stellung durch Chlor oder Phenyl substituiert sind und am Stickstoff der Benzoxazolgruppen Alkyl- oder Sulfoalkylreste, vorzugsweise Sulfoalkylsubstituenten tragen. 25

3. Blausensibilisatoren

Methincyanine mit Benzoxazol, Benzthiazol, Benzselenazol, Naphthoxazol, Naphthothiazol als basischen Endgruppen, die in 5- und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy substituiert sein können und mindestens eine, vorzugsweise zwei, Sulfoalkylsubstituenten am Stickstoff tragen. Ferner Apomerocyanine mit einer Rhodaningruppe. 30

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.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder  $\alpha$ -Naphtholtyp. 35

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 40 hierfür sind  $\alpha$ -Benzoylacetanilidkuppler und  $\alpha$ -Pivaloylacetanilidkuppler.

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird.

Die Kuppler enthalten üblicherweise einen Ballastrest, um eine Diffusion innerhalb des Materials, d.h. 45 sowohl innerhalb einer Schicht oder von Schicht zu Schicht, unmöglich zu machen. Anstelle von Kupplern mit einem Ballastrest können auch hochmolekulare Kuppler eingesetzt werden.

Geeignete Farbkuppler bzw. Literaturstellen, in denen solche beschrieben sind, finden sich in Research Disclosure 17 643 (1978), Kapitel VII.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise in DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, 50 DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4 080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogenidemulsionsschichten kann in 55 der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine Emulsion hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittels hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

Methoden zum Einbringen von in Wasser im wesentlichen unlöslichen Verbindungen durch Mahlverfahren sind beispielsweise in DE-A-26 09 741 und DE-A-26 09 742 beschrieben.

Hydrophobe Verbindungen können auch unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, sogenannten Ölbildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise in  
 5 US-A-2 322 027, US-A-2 801 170, US-A-2 801 171 und EP-A-0 043 037 beschrieben.

Anstelle der hochsiedenden Lösungsmitteln können Oligomere oder Polymere, sogenannte polymere Ölbildner Verwendung finden.

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-25 41 230, DE-A-25 41 274, DE-A-28 35 856, EP-A-0 014 921, EP-  
 10 A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113.

Die diffusionsfeste Einlagerung anionischer wasserlöslicher Verbindungen (z.B. von Farbstoffen) kann auch mit Hilfe von kationischen Polymeren, sogenannten Beizenpolymeren erfolgen.

Geeignete Ölbildner sind z.B. Phthalsäurealkylester, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoesäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderivate und Kohlenwasserstoffe.  
 15

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D<sub>Min</sub>-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilisierung sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißenstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers (Research Disclosure 17 643/1978, Kapitel VII) können den folgenden chemischen Stoffklassen angehören: Hydrochinone, 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole, sterische gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Aminophenole, sterisch gehinderte Amine, Derivate mit veresterten oder verätherten phenolischen Hydroxylgruppen, Metall-  
 20 komplexe.

Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete Härtungsmittel sind z.B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Diacetyl, Cyclopentadion und ähnliche Ketonverbindungen, Bis-(2-chlorethylharnstoff), 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten (US-A-3 288 775, US-A-2 732  
 30 303, GB-A-974 723 und GB-A-1 167 207) Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-diacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A-3 635 718, US-A-3 232 763 und GB-A-994 869); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen (US-A-2 732 316 und US-A-2 586 168); Isocyanate (US-A-3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A-2 725 294 und US-A-2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A-3 100 704); Carbomoylpyridiniumsalze (DE-A-22 25 230 und DE-A-24 39 551); Carbamoyloxypyridiniumverbindungen (DE-A-24 08 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A-113 929/83); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A-43353/81); N-Sulfonyloximido-Verbindungen (US-A-4 111 926), Dihydrochinolinverbindungen (US-A-4 013 468), 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze (JP-A-110 762/81), Formamidiniumsalze (EP-A-0 162 308), Verbindungen mit zwei oder mehr N-Acyloximino-Gruppen (US-A-4 052 373), Epoxyverbindungen (US-A-3 091 537), Verbindungen vom  
 40 Isoxazoltyp (US-A-3 321 313 und US-A-3 543 292); Halogencarboxyaldehyde, wie Mucochlorsäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

Die Härtung kann in bekannter Weise dadurch bewirkt werden, daß das Härtungsmittel der Gießlösung für die zu härtende Schicht zugesetzt wird, oder dadurch, daß die zu härtende Schicht mit einer Schicht  
 45 überschichtet wird, die ein diffusionsfähiges Härtungsmittel enthält.

Unter den aufgeführten Klassen gibt es langsam wirkende und schnell wirkende Härtungsmittel sowie sogenannte Soforthärter, die besonders vorteilhaft sind. Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beugung, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch  
 50 die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci., Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

Bei diesen mit Gelatine sehr schnell reagierenden Härtungsmitteln handelt es sich z.B. um Carbamoylpyridiniumsalze, die mit freien Carboxylgruppen der Gelatine zu reagieren vermögen, so daß letztere mit  
 55 freien Aminogruppen der Gelatine unter Ausbildung von Peptidbindungen und Vernetzung der Gelatine reagieren.

Es gibt diffusionsfähige Härtungsmittel, die auf alle Schichten innerhalb eines Schichtverbandes in gleicher Weise härtend wirken. Es gibt aber auch schichtbegrenzt wirkende, nicht diffundierende, niedermo-

lekulare und hochmolekulare Härter. Mit ihnen kann man einzelnen Schichten, z.B. die Schutzschicht besonders stark vernetzen. Dies ist wichtig, wenn man die Silberhalogenid-Schicht wegen der Silberdeckkrafteerhöhung wenig härtet und mit der Schutzschicht die mechanischen Eigenschaften verbessern muß (EP-A 0 114 699).

5 Als Farbentwicklerv Verbindung lassen sich sämtliche Entwicklerv Verbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- beziehungsweise Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklerv Verbindungen sind aromatische, mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenyldiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-methansulfon-amidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin (CD 3), 1-(N-Ethyl-N-hydroxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin (CD 4), 1-(N-Ethyl-N-(3-hydroxypropyl)-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) und G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

15 Als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-freisetzende Verbindungen eignen sich Peroxihydrate, z.B. NaBO<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> • 3H<sub>2</sub>O, NaSiO<sub>3</sub> • H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O und Peroxoverbindungen, z.B. Peroxocarbonate, Peroxoborate, Peroxosulfate und Peroxophosphate. Sie werden in einer der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Menge äquivalenten Menge eingesetzt.

Die Konzentrationen betragen vorzugsweise an Farbentwickler 0,01 bis 0,1 mol/l und an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,5 bis 25 g/l im jeweiligen Bad.

20 Das Verfahren kann kontinuierlich durchgeführt werden, wobei der Entwickler mit einer Quote von 70 ml/m<sup>2</sup> (das heißt überlauffrei) und das Verstärkerbad mit einer Quote von 500 ml/m<sup>2</sup> regeneriert werden.

#### Beispiel 1

25 Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus 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.

#### Schichtaufbau

- 30
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 0,4 g AgNO<sub>3</sub> mit  
35 1,04 g Gelatine  
0,60 g Gelbkuppler GB 1  
0,40 g Trikresylphosphat (TKP)
  3. Schicht (Schutzschicht):  
40 1,1 g Gelatine  
0,08 g Scavenger SC 1
  4. Schicht (grünempfindliche Schicht) grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (100 Mol.-% Chlorid, mittlerer Korndurchmesser  
0,4 µm) aus 0,38 g AgNO<sub>3</sub> mit  
45 1,05 g Gelatine  
0,40 g Purpurkuppler PP 1  
0,40 g Dibutylphthalat (DBP)
  5. Schicht (UV-Schutzschicht)  
1,30 g Gelatine  
50 0,60 g UV-Absorber UV 1  
0,05 g Scavenger SC 1  
0,40 g TKP
  6. Schicht (rot empfindliche Schicht) rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (100 Mol.-% Chlorid, mittlerer Korndurchmesser  
55 0,35 µm) aus 0,28 g AgNO<sub>3</sub> mit  
0,72 g Gelatine  
0,36 g Blaugrünkuppler BG 1  
0,36 g TKP

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,35 g Gelatine

0,15 g UV-Absorber UV 1

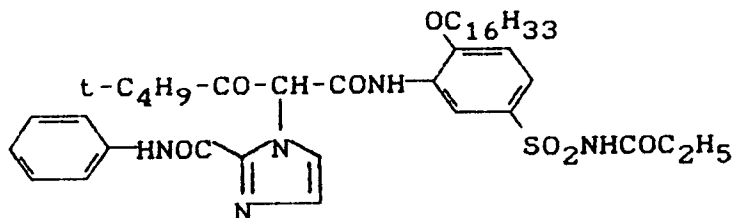
0,075g TKP

8. Schicht (Schutzschicht)

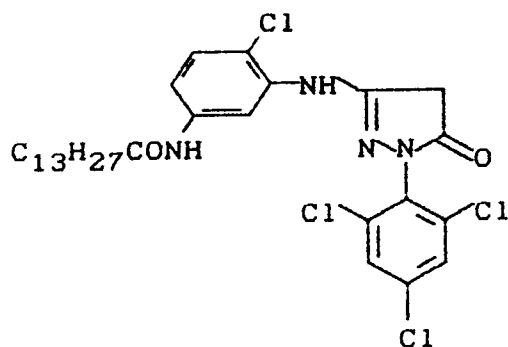
0,9 g Gelatine

0,3 g Härtungsmittel H 1

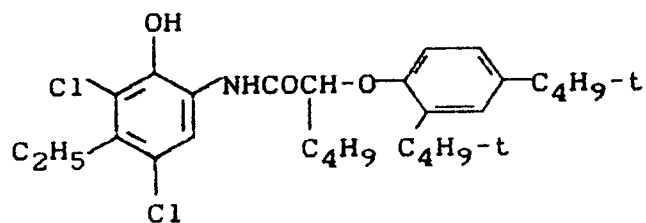
GB1



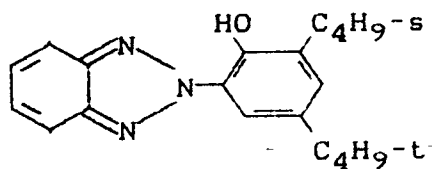
PP1



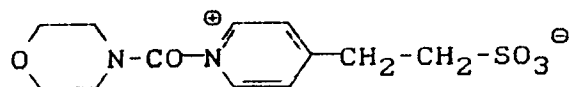
BG1



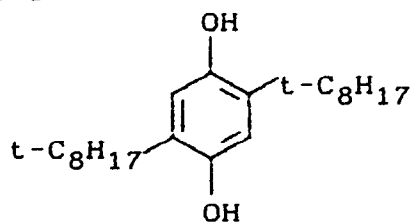
UV1



H1



SC 1



Die Schichten wurden getrocknet, in einem Sensitometer durch einen Stufenkeil bildmäßig belichtet und wie folgt entwickelt:

|                |        |      |
|----------------|--------|------|
| Farbentwickeln | 33 ° C | 30 s |
| Verstärken     | 30 ° C | 20 s |
| Wässern        | 20 ° C | 30 s |
| Fixieren       | 30 ° C | 30 s |
| Wässern        | 30 ° C | 30 s |

| Zusammensetzung der Farbentwicklerlösung                   |         |
|------------------------------------------------------------|---------|
| Wasser                                                     | 800 ml  |
| KCl                                                        | 5 g     |
| Diethyl-hydroxylamin (85 gew.-%ig, wäßrig)                 | 6 ml    |
| CD3                                                        | 7,2 g   |
| Diethylentriaminpentaessigsäure                            | 6 g     |
| 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure                         | 0,14 g  |
| Kaliumcarbonat                                             | 28 g    |
| Methylbenzotriazol                                         | 0,005 g |
| mit KOH bzw. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> einstellen auf | pH 10,6 |
| mit Wasser auf 1000 ml auffüllen                           |         |

| Zusammensetzung des Verstärkerbades            |              |
|------------------------------------------------|--------------|
| Wasser                                         | 990 ml       |
| Natriumdihydrogenphosphat                      | 1,5 g        |
| wäßrige Wasserstoffperoxidlösung (35 gew.-%ig) | 10 ml        |
| mit KOH einstellen auf                         | pH 8,7 ± 0,2 |

| Zusammensetzung der Fixierlösung |        |
|----------------------------------|--------|
| Wasser                           | 800 ml |
| Ethylendiamintetraessigsäure     | 1 g    |
| Ammoniumthiosulfat               | 50 g   |
| Natriumsulfit                    | 5 g    |
| Natriumhydrogensulfit            | 2 g    |
| mit Wasser auf 1000 ml auffüllen | pH 7,0 |

Es wurde der Zuwachs an Empfindlichkeit gegenüber einem Verfahren ohne Verstärkungsschritt gemessen. Ergebnis: + 1,5 DIN.

Beispiel 2 (Erfindung)

Material und Verarbeitungsbedingungen entsprachen Beispiel 1, jedoch wurden anstelle von 6 ml Diethylhydroxylamin dem Entwickler 6 g Hydroxylaminsulfat zugesetzt. Ergebnis: +2,4 DIN.

Beispiel 3 (Vergleich)

Material und Verarbeitungsbedingungen entsprachen Beispiel 1, jedoch wurde das folgende Entwicklungsbad eingesetzt:

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Wasser                          | 800 ml  |
| Diethylentriaminpentaessigsäure | 6 g     |
| Diethylhydroxylamin             | 4 g     |
| CD-4                            | 4 g     |
| Kaliumcarbonat                  | 28 g    |
| Methylbenzotriazol              | 5 mg    |
| pH einstellen auf               | 10,5    |
| mit Wasser auffüllen auf        | 1 Liter |

Verstärkungseffekt der Empfindlichkeit: +1,6 DIN.

Beispiel 4 (Erfindung)

Beispiel 3 wurde mit 6 g Aminoessigsäure anstelle des Diethylhydroxylamins wiederholt. Ergebnis: +2,5 DIN.

Beispiel 5 (Erfindung)

Beispiel 3 wurde mit 6 g Ascorbinsäure anstelle des Diethylhydroxylamins wiederholt. Ergebnis: +2,4 DIN.

Beispiel 6 (Erfindung)

Beispiel 3 wurde mit 6 g Amidosulfonsäure anstelle des Diethylhydroxylamins wiederholt. Ergebnis: +2,4 DIN.

**Patentansprüche**

- Verfahren zur Verarbeitung eines farbfotografischen Silberhalogenidmaterials, dessen Silberhalogenidemulsionen zu wenigstens 90 Mol-% aus Silberchlorid bestehen, mit den Schritten
  - Belichten,
  - Entwickeln mit einem Farentwickler,
  - Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder einer Verbindung, die  $\text{H}_2\text{O}_2$  freisetzt,
 dadurch gekennzeichnet, daß der Farentwickler ein Oxidationsschutzmittel mit einem positiven Redoxpotential, gemessen mit Platin als Meßelektrode und Ag/AgCl als Bezugslektrode, enthält.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Redoxpotential +50 bis +500 mV beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsschutzmittel in einer Menge von 1 bis 15 g, vorzugsweise 3 bis 9 g/l Entwicklerlösung eingesetzt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsschutzmittel ein Salz des Hydroxylamins ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß kein Bleichschritt durchgeführt wird.