



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 061 415 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
20.12.2000 Patentblatt 2000/51

(51) Int. Cl.⁷: **G03C 5/305, G03C 5/30**

(21) Anmeldenummer: **00202104.6**

(22) Anmeldetag: **14.06.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

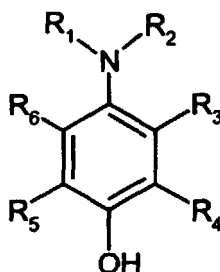
(30) Priorität: **19.06.1999 DE 19928157**
19.08.1999 DE 19939392

(71) Anmelder:
**Agfa-Gevaert
naamloze vennootschap
2640 Mortsel (BE)**

(72) Erfinder:
**Kirsten, Nikolaus,
Agfa-Gevaert N.V.
2640 Mortsel (BE)**

(54) **Schwarz-Weiss-Entwickler**

(57) Mit einem Schwarz-Weiß-Entwickler für Silberhalogenidmaterialien, der als Entwicklersubstanz eine Kombination aus (a) einem Salz der Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure und (b) einer Verbindung der Formel (E-2)



worin

R₁ bis R₆ die in der Beschreibung angegebene Bedeutung besitzen,

sowie als Stabilisator 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol enthält, wird bei ausgezeichnetem sensitometrischem Resultat ein blauschwarzer Bildton erzielt.

EP 1 061 415 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Schwarz-Weiß-Entwickler für Silberhalogenidmaterialien, der ausgezeichnete Entwicklungsergebnisse erbringt, einen blauschwarzen Bildton erzeugt und auf Hydrochinon verzichten kann.

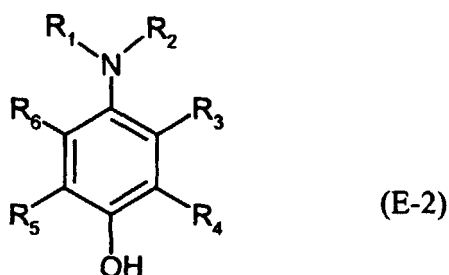
[0002] Der Entwickler soll sowohl für Schwarz-Weiß-Umkehrfilm als auch für Schwarz-Weiß-Papier geeignet sein.

[0003] Bei der Entwicklung von Schwarz-Weiß-Materialien werden in der Regel Entwickler verwendet, die als Entwicklungssubstanzen Gemische von Hydrochinon/Phenidon oder Hydrochinon/Metol enthalten.

[0004] Hydrochinon ist aber aus gesundheitlichen und ökologischen Gründen unerwünscht.

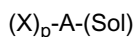
[0005] Aufgabe der Erfindung war daher die Bereitstellung eines Entwicklers, der frei von Hydrochinon ist, ausreichende Entwicklungsaktivität besitzt (= hohe Maximaldichte), einen geringen Entwicklungsschleier (= geringe Minimaldichte) und einen blauschwarzen Bildton erzeugt.

[0006] Aus zahlreichen Entwickler/Stabilisator-Kombinationen wurde überraschenderweise gefunden, daß nur die Kombination aus (a) einem Salz der Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure, insbesondere Natriumisoascorbat (E-1) und (b) einer Verbindung der Formel (E-2)



worin

R_1 bis R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe, eine substituierte oder nicht-substituierte Alkoxygruppe oder eine substituierte oder nicht-substituierte Aryloxygruppe oder eine Gruppe der folgenden Formel ist:



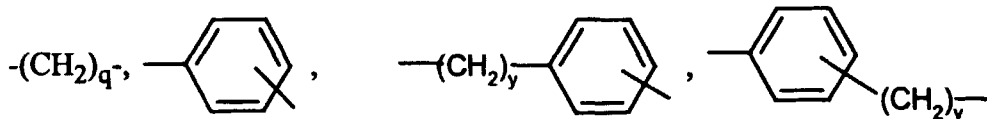
oder R_1 und R_2 miteinander zu einem 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten Ring verknüpft sind, worin

p 0 oder 1,

X -O-, -S-, oder -NR₇-

R_7 Wasserstoff, ein Alkylrest oder A-(Sol),

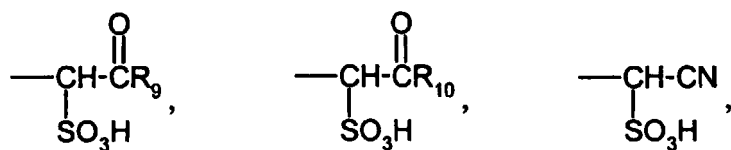
A



q eine ganze Zahl von 0 bis 5 und

y eine ganze Zahl von 1 bis 3,

(Sol) eine löslichmachende Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:
 CO_2H , SO_3H , NHSO_2R_8 , SO_2NH_2 , SO_2NHR_8 , Polyhydroxyalkyl,



R_8 eine Alkyl- oder Arylgruppe,

R_9 OH, eine Alkyl- oder Arylgruppe und

R_{10} Wasserstoff, eine Alkyl- oder Arylgruppe

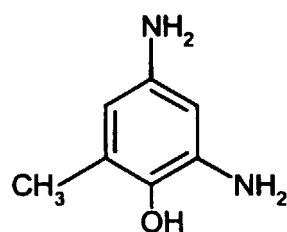
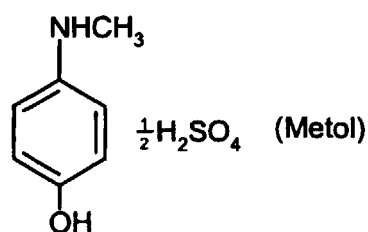
bedeuten,

zusammen mit 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol (ST-1) das gewünschte Ergebnis erbringt. Der Entwickler hat insbesondere einen pH-Wert von 9 bis 12.

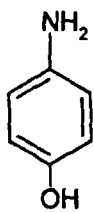
[0007] Vorzugsweise sind R_2 , R_3 , R_5 und R_6 Wasserstoff, R_1 Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl und R_4 Wasserstoff, CH_3 oder NH_2 .

[0008] Vorzugsweise enthält ein Liter gebrauchsfertiger Entwickler 2 bis 20 g E-1, 0,5 bis 5 g E-2 und 5 bis 200 mg ST-1.

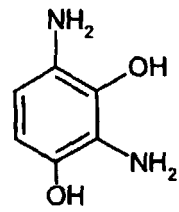
[0009] Beispiele für geeignete Verbindungen der Formel E-2 sind



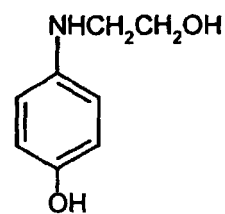
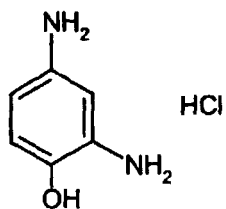
5



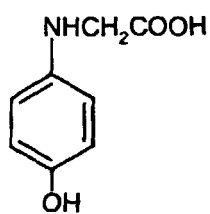
10



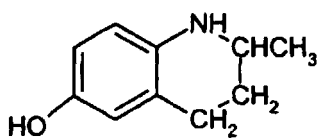
15



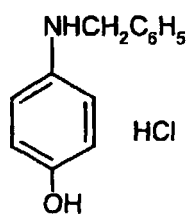
20



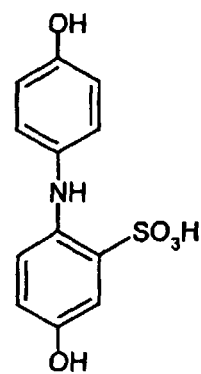
25



30

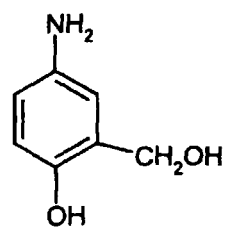
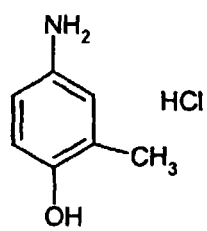
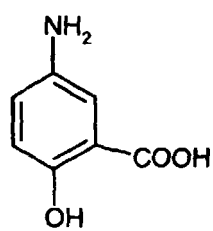


35



40

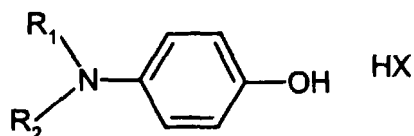
45



50

sowie am Stickstoff di-substituierte Verbindungen:

55



R₁	R₂	HX
CH ₃	CH ₃	½H ₂ SO ₄
C ₂ H ₅	CH ₃	½H ₂ SO ₄
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	½H ₂ SO ₄
CH ₃	C ₂ H ₄ OH	-
CH ₃	CH ₂ CH ₂ -NHSO ₂ CH ₃	
	-(CH ₂) ₄ -	
	-(CH ₂) ₅ -	

[0010] Der Entwickler kann weiterhin übliche Bestandteile wie Lösungsvermittler, Kalkschutzmittel, Oxidationschutzmittel, pH-Puffer, pAg-Puffer und ähnliches enthalten.

[0011] Der Entwickler ist vorzugsweise im wesentlichen hydrochinonfrei.

[0012] "Im wesentlichen hydrochinonfrei" bedeutet, daß der erfindungsgemäße Entwickler weniger als 10 % der bisher gebräuchlichen Menge enthält. Vorzugsweise ist der erfindungsgemäße Entwickler vollkommen hydrochinonfrei.

[0013] In den nachfolgenden Beispielen wurden ein Schwarz-Weiß-Umkehrfilm (SWU), z.B. SCALA der Fa. Agfa-Gevaert AG, ein Schwa-Weiß-Multikontrastpapier auf polyethylenbeschichtetem Papier als Träger (MCP), und ein Schwarz-Weiß-Multikontrastpapier auf Barytträger (MCC) verarbeitet.

[0014] Die Proben wurden mit einem Graustufenkeil belichtet, in den verschiedenen Entwicklern entwickelt, fixiert, gewässert und getrocknet. In der anschließenden sensitometrischen Auswertung wurden die Parameter Minimaldichte, Maximaldichte sowie der Bildton bei Dichte 1,0 ermittelt. Die entwickelten Silberdichten wurden densitometrisch bestimmt. Der Bildton variiert hauptsächlich auf der Blau-Gelb-Achse des Farbsechsecks. Daher wird in der Tabelle der Versuchsvarianten und Ergebnisse die Abweichung zum Unbuntpunkt auf der Blau-Gelb-Achse angegeben (z.B. Δ = +4 bedeutet → Bildtonabstand von 0,04 Dichteeinheiten vom Unbuntpunkt nach Blau).

[0015] Ein hoher positiver Wert entsprach dem gewünschten blauschwarzen Bildton.

[0016] Als Entwicklerlösung fand folgende Grundrezeptur Anwendung (Abweichungen werden gesondert vermerkt).

Entwickler-Grundrezeptur (in wässriger Lösung):		
Inhaltsstoff	Stoffmenge	Funktion
Diethylenglycol	10 ml/l	Lösungsvermittler
EDTA-Na ₄ *	2 g/l	Kalkschutz
Entwicklersubstanz(en)	2-20 g/l	
Kaliumsulfid	40 g/l	Oxidationsschutz
Natriumcarbonat	20 g/l	pH-Puffer
KBr	2 g/l	pAg-Puffer
Stabilisator(en)	0-200 mg/l	Schleierstabilisator/Bildtonbeeinflussung
KOH-Lsg (45 Gew.-%)	0-2 ml/l	Einstellung von pH 10,70

* Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure

Beispiel 1 - Proben 1 bis 26

[0017]

Entwicklung von SWU, 4 min Entwicklungszeit bei 22°C.

Versuchsvariante			Ergebnisse			
Nr.	Entwicklersubstanz	Stabilisator	D _{min}	D _{max}	ΔBildton	Bemerkung
1	10 g/l Hydrochinon 0,4 g/l Phenidon	0,04 g/l Benzotriazol 0,02 g/l ST 1	0,07	3,45	-4	
2	10 g/l Brenzkatechin	-	0,12	3,18	-3	
3	10 g/l Brenzkatechin 0,4 g/l Phenidon	-	0,14	3,31	-4	
4	20 g/l Hydrochinon- sulfonsäure	-	0,13	2,95	-5	
5	10 g/l Metol	-	0,08	2,71	-2	
6	10 g/l Metol 0,4 g/l Phenidon	-	0,10	2,85	-4	
7	10 g/l E-1	-	0,11	3,08	-2	
8	10 g/l E-1 0,4 g/l Phenidon	-	0,13	3,46	-4	
9	10 g/l E-1 2 g/l Metol	-	0,10	3,44	-2	
10	10 g/l E-1 2 g/l Metol	0,1 g/l Benzotriazol	0,08	3,44	-2	
11	10 g/l E-1 2 g/l Metol	0,1 g/l Nitrobenz- imidazol	0,09	3,40	-2	
12	10 g/l E-1 2 g/l Metol	0,1 g/l Benzotriazol 0,1 g/l Nitrobenz- imidazol	0,08	3,19	-2	
13	10 g/l E-1 2 g/l Metol	0,1 g/l 4-Methyl-5- ethoxy-carbonyl- 1,2,3-triazol	0,07	3,39	-2	
14	10 g/l E-1 2 g/l Metol	0,05 g/l ST-1	0,06	3,39	+2	erfindungs- gemäß

Tabelle (Fortsetzung)

Versuchsvariante			Ergebnisse			
Nr.	Entwicklersubstanz	Stabilisator	D _{min}	D _{max}	ΔBildton	Bemerkung
15	10 g/l E-1 0,4 g/l Phenidon	0,05 g/l ST-1	0,08	3,42	-4	
16	10 g/l E-1	0,05 g/l ST-1	0,07	2,98	0	
17	10 g/l Brenzkatechin	0,05 g/l ST-1	0,07	3,29	-2	
18	10 g/l Brenzkatechin 0,4 g/l Phenidon	0,05 g/l ST-1	0,08	3,42	-4	
19	10 g/l E-1 2 g/l Metol	0,025 g/l ST-1	0,07	3,42	+1	erfindungs- gemäß
20	10 g/l E-1 2 g/l Metol	0,1 g/l ST-1	0,06	3,30	+3	erfindungs- gemäß
21	10 g/l E-1 2 g/l Metol	0,05 g/l ST-1	0,06	3,10	+3	pH 9,5, erfindungs- gemäß
22	10 g/l E-1 2 g/l Metol	0,05 g/l ST-1	0,06	3,24	+2	pH 10,0, erfindungs- gemäß
23	10 g/l E-1 2 g/l Metol	0,05 g/l ST-1	0,06	3,33	+2	pH 10,5, erfindungs- gemäß
24	10 g/l E-1 1 g/l Metol	0,05 g/l ST-1	0,06	3,27	+2	erfindungs- gemäß
25	10 g/l E-1 4 g/l Metol	0,05 g/l ST-1	0,06	3,40	+2	erfindungs- gemäß
26	10 g/l E-1 4 g/l p-Aminophenol	0,05 g/l ST-1	0,06	3,29	+2	erfindungs- gemäß

[0018] Es ist zu erkennen, daß nur die erfindungsgemäßen Versuche bei sehr guten sensitometrischen Ergebnissen den gewünschten blauschwarzen Bildton ergeben.

Beispiel 2 - Proben 27 bis 30**[0019]**

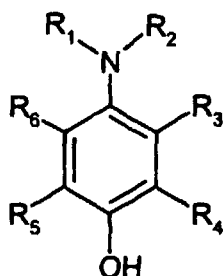
Entwicklung von MCP und MCC, 2 min Entwicklungszeit bei 22°C.

Versuchsvariante			Ergebnisse			
Nr.	Entwicklersubstanz	Stabilisator	D _{min}	D _{max}	ΔBildton	Bemerkung
27	10 g/l Hydrochinon 0,4 g/l Phenidon	0,04 g/l Benzotriazol 0,02 g/l ST-1	0,13	2,21	-3	MCP
28	10 g/l E-1 2 g/l Metol	0,05 g/l ST-1	0,12	2,18	+5	MCP, erfindungsgemäß
29	10 g/l Hydrochinon 0,4 g/l Phenidon	0,4 g/l Benzotriazol 0,2 g/l ST-	0,17	2,33	-4	MCC
30	10 g/l E-1 2 g/l Metol	0,05 g/l ST-1	0,17	2,28	+5	MCC, erfindungsgemäß
31	10 g/l E-1 2 g/l Glycin	0,10 g/l ST-1	0,12	1,90	+4	MCP
32	10 g/l E-1 4 g/l Glycin	0,05 g/l ST-1	0,13	2,16	+3	MCP erfindungsgemäß
33	10 g/l E-1 4 g/l p-Aminophenol	0,10 g/l ST-1	0,12	2,10	+5	MCP erfindungsgemäß
34	10 g/l E-1 4 g/l p-Aminophenol	0,05 g/l ST-1	0,12	2,18	+4	MCP erfindungsgemäß

[0020] In den Versuchen zeigt sich, daß mit dem erfindungsgemäßen Entwickler der gewünschte blauschwarze Bildton erzielt wird. Gleichzeitig werden die gewünschten geringen Minimaldichten und hohen Maximaldichten erreicht.

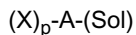
Patentansprüche

- Schwarz-Weiß-Entwickler für Silberhalogenidmaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß er als Entwicklersubstanz die Kombination aus (a) einem Salz der Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure und (b) einer Verbindung der Formel (E-2)

**(E-2)**

worin

R₁ bis R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe, eine substituierte oder nicht-substituierte Alkoxygruppe oder eine substituierte oder nicht-substituierte Axyloxygruppe oder eine Gruppe der folgenden Formel ist:



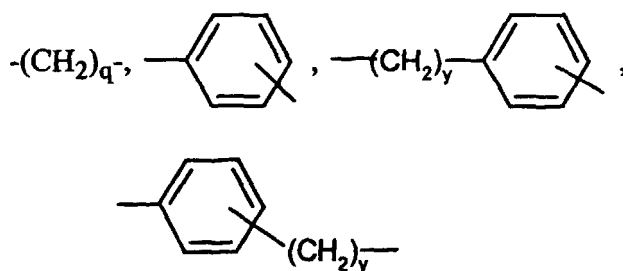
oder R₁ und R₂ miteinander zu einem 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten Ring verknüpft sind, worin

p 0 oder 1,

X -O-, -S-, oder -NR₇-

R₇ Wasserstoff, ein Alkylrest oder A-(Sol),

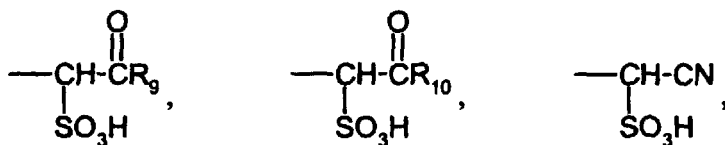
A



q eine ganze Zahl von 0 bis 5 und

y eine ganze Zahl von 1 bis 3,

(Sol) eine löslichmachende Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: CO₂H, SO₃H, NHSO₂R₈, SO₂NH₂, SO₂NHR₈, Polyhydroxyalkyl,



worin

R₈ eine Alkyl- oder Arylgruppe,

R₉ OH, eine Alkyl- oder Arylgruppe und

R₁₀ Wasserstoff, eine Alkyl- oder Arylgruppe

bedeuten, sowie als Stabilisator 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol (ST-1) enthält.

2. Schwarz-Weiß-Entwickler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (a) in einer Menge von 2 bis 20 g/l, (b) in einer Menge von 0,5 bis 5 g/l und ST-1 in einer Menge von 5 bis 200 mg/l gebrauchsfertigem Entwickler enthalten sind.

EP 1 061 415 A1

3. Schwarz-Weiß-Entwickler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er einen pH-Wert im Bereich von 9 bis 12 aufweist.

4. Schwarz-Weiß-Entwickler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

5

R_1 Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

R_2 , R_3 , R_5 und R_6 Wasserstoff und

10

R_4 , Wasserstoff, CH_3 oder NH_2 bedeuten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 20 2104

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 888 708 A (FUKUI KOUTA ET AL) 30. März 1999 (1999-03-30) * Ansprüche; Beispiele 1,2; Tabelle 1 *	1-4	G03C5/305 G03C5/30
X	US 5 858 610 A (YAMADA KOHZABUROH ET AL) 12. Januar 1999 (1999-01-12) * Spalte 46, Zeile 25 - Spalte 50, Zeile 33; Ansprüche; Beispiel 1 *	1-4	
P, X	US 6 017 674 A (YAMADA KOHZABUROH ET AL) 25. Januar 2000 (2000-01-25) * Spalte 82, Zeile 20 - Spalte 87, Zeile 51; Ansprüche *	1-4	
X	& JP 09 258359 A 3. Oktober 1997 (1997-10-03)		
X	& JP 09 211767 A 15. August 1997 (1997-08-15)		
X	& JP 09 211768 A 15. August 1997 (1997-08-15)		
X	US 5 648 205 A (OKUTSU EIICHI) 15. Juli 1997 (1997-07-15) * Ansprüche; Beispiel 3; Tabelle A *	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) G03C
X	EP 0 565 459 A (EASTMAN KODAK CO) 13. Oktober 1993 (1993-10-13) * Seite 15, Zeile 6; Ansprüche 1,4,6,7 * * Seite 11, Zeile 42 - Seite 12, Zeile 5 *	1-4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 26. September 2000	Prüfer Buscha, A
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 Patentdokument, 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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 20 2104

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-09-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5888708	A	30-03-1999	JP	10207020 A	07-08-1998
US 5858610	A	12-01-1999	JP	9281626 A	31-10-1997
			JP	9281666 A	31-10-1997
US 6017674	A	25-01-2000	JP	9211767 A	15-08-1997
			JP	9211768 A	15-08-1997
			JP	9258359 A	03-10-1997
			US	6074799 A	13-06-2000
US 5648205	A	15-07-1997	JP	8114898 A	07-05-1996
EP 0565459	A	13-10-1993	US	5236816 A	17-08-1993
			CA	2092374 A	11-10-1993
			DE	69321020 D	22-10-1998
			DE	69321020 T	12-05-1999
			JP	6019069 A	28-01-1994
			US	5264323 A	23-11-1993

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82