

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **81101124.6**

51 Int. Cl.³: **G 03 C 5/52**

22 Anmeldetag: **17.02.81**

30 Priorität: **22.02.80 CH 1435/80**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.09.81 Patentblatt 81/35

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Patentabteilung Postfach
CH-4002 Basel(CH)

72 Erfinder: **Buser, Hansjörg, Dr.**
Chemin de l'Aurore 8
CH-1723 Marly(CH)

72 Erfinder: **Morand, Adolf**
Route de la Glâne 115
CH-1752 Villars-sur-Glâne(CH)

74 Vertreter: **Berg, Wilhelm, Dr. et al,**
Dr. Berg, Dipl.-Ing. Stapf, Dipl.-Ing. Schwabe, Dr. Dr.
Sandmair Mauerkircherstrasse 45
D-8000 München 80(DE)

54 **Verfahren zur Verarbeitung von photographischen Silberfarbbleichmaterialien, dafür geeignete Zubereitungen und deren Herstellung aus Konzentraten oder Teilkonzentraten, die Konzentrate und Teilkonzentrate, und Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäureaddukten des Harnstoffs.**

57 Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien, in dem man das belichtete und entwickelte Material mit wässrigen Bleichzubereitungen behandelt, die (a) eine Säurekomponente, (b) einen Silberkomplexbildner, (c) einen oder mehrere Bleichkatalysatoren, (d) gegebenenfalls ein Oxydationschutzmittel, (e) gegebenenfalls ein wasserlösliches Oxydationsmittel und (f) gegebenenfalls einen Bleichbeschleuniger enthalten.

Als Säurekomponente (a) verwendet man ein wasserlösliches, in der Regel festes Addukt aus einem Säureamid oder einem Lactam und einer starken Mineralsäure.

EP 0 034 793 A2

Anwaltsakte: 50 138

1. Feb. 1931

CIBA-GEIGY AG

Basel (Schweiz)

8-12717/+

Verfahren zur Verarbeitung von photographischen Silberfarbbleichmaterialien; dafür geeignete Zubereitungen und deren Herstellung aus Konzentraten oder Teilkonzentraten; die Konzentrate und Teilkonzentrate; und Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäureaddukten des Harnstoffs

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten Silberfarbbleichmaterialien und für dieses Verfahren geeignete Zubereitungen in Form von gebrauchsfertigen wässerigen Lösungen oder von mit Wasser verdünnbaren Konzentraten in flüssiger oder fester Form.

Für die Verarbeitung von Silberfarbbleichmaterialien benötigt man im allgemeinen vier Verfahrensstufen:

- (A) Entwicklung des latenten Silberbildes,
- (B) Farbbleichung an den metallisches Silber enthaltenden Bildstellen
- (C) Silberbleichung: Umwandlung des Rest-Silberbildes in komplex lösliche Silberverbindungen
- (D) Fixierung: Herauslösen und Entfernen aller in Form von Komplexen löslichen Silberverbindungen

Es sind mehrere Verfahren bekannt geworden, die es ermöglichen, diese Verfahrenssequenz zu verkürzen: In der deutschen Offenlegungsschrift 2 448 433 ist beispielsweise ein Verfahren beschrieben, bei welchem die Schritte (B) Farbbleichung und (C) Silberbleichung zu einem einzigen Schritt zusammengelegt werden. In der amerikanischen Patentschrift 3 868 253 ist eine Verarbeitungssequenz beschrieben worden, bei welcher die Schritte (C) Silberbleichung und (D) Fixierung in einem einzigen Bleichfixierbad gleichzeitig durchgeführt werden. Schliesslich ist aus der deutschen Patentschrift 735 672 ein Verarbeitungsverfahren für Silberfarbbleichmaterialien bekannt geworden, bei dem die Verfahrensschritte (B), (C) und (D) in einem einzigen

Bad gleichzeitig durchgeführt werden.

Die für die Farb- und/oder Silberbleichung oder die kombinierte Bleichfixierung verwendeten Zubereitungen (Bäder) sind stark sauer, d.h. weisen einen pH-Wert von unter 2, insbesondere unter 1 auf. Die Einstellung dieses pH-Wertes erfolgt in der Regel mit starken Säuren, in erster Linie Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpeter- oder Phosphorsäure, ferner Sulfaminsäure. Auch mit gewissen starken organischen Säuren, wie etwa p-Toluolsulfosäure, werden gute Resultate erhalten.

Die bisher für die Bleichbäder am häufigsten verwendeten Mineralsäuren weisen einige wichtige Nachteile auf, die sich für eine allgemeine Verwendung ungünstig auswirken können. So ist z.B. Salzsäure stark flüchtig und wirkt deshalb besonders korrosiv auf z.B. Apparate und Vorrichtungen, in denen die Verarbeitung des photographischen Materials vorgenommen wird. Die meisten Mineralsäuren, mit Ausnahme der Sulfaminsäure sind zudem flüssig. Ihre Verwendung, besonders im Amateurbereich, kann deshalb gewissen Gefahren, z.B. durch Verschütten oder Bruch von Gefässen, mit sich bringen.

Die Verwendung fester an Stelle von flüssigen Säuren ist aus diesem Grunde besonders vorteilhaft. Sie erleichtert die Konfektionierung, den Transport und die Aufbewahrung von Zubereitungen für die Farb- und/oder Silberbleichung. Die an sich geeignete Sulfaminsäure, die leicht in frei fliessender Pulverform hergestellt werden kann, lässt sich in vielen Fällen als Ersatz für flüssige Mineralsäuren verwenden. Ein Nachteil ist jedoch ihre relativ schlechte Löslichkeit in Wasser. Es hat sich ausserdem gezeigt, dass sie mit tertiären Phosphinen, die als Bleichbeschleuniger eingesetzt werden, reagiert und zu instabilen Bleichbädern führt. p-Toluolsulfonsäure, welche ebenfalls in frei fliessender Pulverform eingesetzt werden kann, besitzt eine hohe Wasserlöslichkeit und liefert stabile Bleichbäder. Nachteilig ist ihr gegenüber Mineralsäuren wesentlich höherer Preis,

- 3 -

sowie das hohe Molekulargewicht, welches den Einsatz hoher Gewichtsmengen erfordert. Der hohe Kohlenstoffballast der p-Toluolsulfonsäure wirkt sich auch, wegen des hohen Sauerstoffbedarfs in den Abwässern, in oekologischer Hinsicht ungünstig aus.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, starke Mineralsäuren wie sie bei der Verarbeitung von photographischen Silberfarbbleichmaterialien benötigt werden, in geeigneter Form bereitzustellen, um so die zuvor genannten Nachteile zu überwinden.

Es wurde nun gefunden, dass man in Bleichbädern für den Silberfarbbleichprozess anstelle von Mineralsäuren deren Addukte mit gewissen Säureamiden und Lactamen verwenden kann. Eine Anzahl dieser Addukte sind fest, von guter Stabilität und hoher Wasserlöslichkeit. Sie dissoziieren in wässriger Lösung leicht in ihre ursprünglichen Bestandteile, so dass solche Lösungen in vielen Fällen anstelle der entsprechenden Mineralsäuren eingesetzt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien, indem man das belichtete und entwickelte Material mit wässrigen Bleichzubereitungen behandelt, die (a) eine Säurekomponente, (b) ein Silberkomplexierungsmittel, (c) einen oder mehrere Bleichkatalysatoren, (d) gegebenenfalls ein Oxydationsschutzmittel, (e) gegebenenfalls ein wasserlösliches Oxydationsmittel und (f) gegebenenfalls einen Bleichbeschleuniger enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) ein wasserlösliches Addukt aus einem Säureamid oder einem Lactam und einer starken Mineralsäure ist.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Zubereitungen zur Durchführung des Verfahrens, ferner die Konzentrate oder Teilkonzentrate zur Herstellung der gebrauchsfertigen wässrigen Zubereitungen und die Verwendung der Addukte von Säureamiden oder Lactamen und starken Mineralsäuren in wässrigen Zubereitungen für die Silber- und/oder Farbbleichung, sowie auch ein Verfahren zur Herstellung von Harnstoff-Schwefelsäureaddukten.

Die zur Herstellung der Addukte mit den starken Mineralsäuren verwendeten Säureamide sind solche von niedermolekularen aliphatischen Säuren, z.B. mit 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatomen, ferner von monocyclischen aromatischen Säuren, wie insbesondere von gegebenenfalls mit Alkyl(C_1-C_4), Halogen, Nitro oder Cyano substituierten Benzoesäuren sowie ausserdem die Diamide (Harnstoffe) der Kohlen- und Thiokohlensäure. Die Stickstoffatome der Amide können mit Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit Methyl mono- oder insbesondere disubstituiert sein. Beispiele für geeignete Amide sind Thioharnstoff, Benzamid und vorzugsweise Harnstoff, Formamid, Dimethylformamid, Acetamid und Dimethylacetamid.

Geeignete Lactame (cyclische Amide) sind solche von γ , δ - und ϵ -Aminosäuren (4 bis 6 Kohlenstoffatome), die am Stickstoffatom gegebenenfalls mit Niederalkyl(C_1-C_4), insbesondere mit Methyl substituiert sein können. Beispiele für die genannten Lactame sind Piperidon (δ -Valerolactam), sowie insbesondere 2-Pyrrolidon (γ -Butyrolactam), N-Methyl-2-pyrrolidon und Caprolactam.

Als starke Mineralsäuren kommen Phosphorsäure und Perchlorsäure sowie insbesondere Schwefelsäure, Salzsäure oder andere Halogenwasserstoffsäuren (HBr, HJ) und Salpetersäure infrage.

Eine Uebersicht über die Eigenschaften von Säureamid-Mineral-säure-Addukten findet sich z.B. bei J. Zabicky (ed.) "The Chemistry of Amides" aus der Serie "The Chemistry of Functional Groups", Interscience, London 1970.

Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die Zusammenstellung der Eigenschaften verschiedener Mineralsäureaddukte von Amiden und Lactamen. Die im allgemeinen farblosen und stabilen Additionsverbindungen sind teils flüssig, teils treten sie in kristallisierter Form auf. Soweit dies möglich ist, sind von kristallinen Produkten die Schmelzpunkte angegeben. Die Verbindungen sind teilweise hygroscopisch.

Tabelle 1: Eigenschaften verschiedener Mineralsäureaddukte von Amiden und Lactamen.

Schmelzpunkt ($\pm 5^\circ$)						
Amid/Lactam \ Säure	H_2SO_4	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$	HCl	HNO_3	HClO_4	H_3PO_4
Harnstoff	70	80	40	150	30	110
Tetramethylharnstoff	-	-	-	-	N	N
Formamid	50	-	+	-	+	-
Dimethylformamid	-	-	40	-	-	-
Acetamid	40	-	130	150	30	-
N,N-Dimethylacetamid	60	40	120	-	N	N
2-Pyrrolidon	+	-	130	-	+	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	60	-	80	-	-	-
Caprolactam	-	-	150	-	-	-
Benzamid	+	+	80	-	N	N
Thioharnstoff	80	-	110	140	100	-

+ Kristallines Produkt, Schmelzpunkt jedoch nicht ermittelbar, da das Addukt zu hygroskopisch ist oder sich vor Erreichen des Schmelzpunktes zersetzt

- kein festes Produkt

N kein Resultat

Besonders gut bekannt sind die Mineralsäureaddukte des Harnstoffs, insbesondere die Addukte von einem Mol Harnstoff mit 0,5 oder 1 Mol Schwefelsäure. Angaben über die Eigenschaften dieser Addukte, über ihre Stabilität, die Reaktionskinetik in der Schmelze und in wässrigen Lösungen finden sich u.a. bei L.H. Dalman, J.Am.Chem.Soc. 56, 549 (1934) P. Baumgarten, Chem. Ber. 69, 1929 (1936), E. Cherbuliez & F. Landolt, Helv. 29, 1438 (1946) und G.M. Schwab & E. Schwab-Agallidis, Angew. Chemie, 65, 418 (1953).

Die Herstellung der Mineralsäureaddukte des Harnstoffs erfolgt entweder direkt aus den Komponenten oder deren Lösungen oder auch durch die Einwirkung von Mineralsäuren auf Cyanamid, wobei sich das letztere zu Harnstoff zersetzt, welcher dann mit der Säure die Additionsverbindung eingeht.

Hinweise auf die Herstellung von Harnstoff-Mineralsäure-Addukten finden sich u.a. in der deutschen Patentschrift 239 309, der amerikanischen Patentschrift 3 330 864 oder in den englischen Patentschriften 196 601 und 1 109 619.

Die erfindungsgemäss verwendeten Addukte sind in fester Form gut haltbar und können leicht in Form frei fliessender wasserlöslicher Pulver oder Granulate hergestellt werden. Bevorzugt sind die Addukte des Harnstoffs mit Schwefel- oder Salpetersäure, ferner des Thioharnstoffs mit Schwefelsäure und des Acetamides mit Salzsäure.

Die als Säurekomponente für die Zubereitungen gemäss der vorliegenden Erfindung besonders geeigneten Addukte des Harnstoffs mit Schwefelsäure existieren in zwei stabilen Formen: Harnstoff-Sulfat, das Addukt von zwei Molen Harnstoff mit einem Mol Schwefelsäure, und Harnstoff-Hydrogensulfat, das Addukt von einem Mol Harnstoff mit einem Mol Schwefelsäure. Beide Formen können nach einem einfachen Herstellungsverfahren direkt in wasserfreier fester Form hergestellt werden:

Nach diesem Verfahren wird Harnstoff in 100-prozentige Schwefelsäure (Monohydrat) unter Kühlung direkt in fester Form eingetragen, wobei man die Temperatur während der Reaktion nicht über etwa 100°C (vorzugsweise 70°C bis 100°C) steigen lässt. Man erhält auf diese Weise direkt eine Schmelze von Harnstoff-Hydrogensulfat oder Harnstoff-Sulfat, je nachdem ob ein oder zwei Mol Harnstoff pro Mol Schwefelsäure eingetragen wurden. Die Verbindungen werden durch Kühlung in die feste Form übergeführt und gegebenenfalls zerkleinert.

Bei der Herstellung der genannten Harnstoff-Schwefelsäureaddukte ist es wesentlich, dass eine genau 100-prozentige Schwefelsäure verwendet wird; enthält die Schmelze freies Wasser oder Schwefeltrioxid, so ist die Stabilität der Schmelze deutlich vermindert. Die Schmelze kann durch geeignete Verfahren, wie sie z.B. bei der Herstellung von Alkalihydroxiden verwendet werden (vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Bd. 17 (1979), S. 204 f), in eine für die Anwendung geeignete feste Form übergeführt werden. Insbesondere kann sie in der Form von frei fließenden, in Wasser sofort löslichen Perlen, Pillen, Flocken oder Schuppen kristallisiert werden. In die Form von Perlen kann man die Schwefelsäureaddukte bringen, wenn man sie z.B. in einem Kühlturm versprüht.

Die Herstellung der Schwefelsäureaddukte des Harnstoffs ist auch in wässrigem Medium möglich. Danach wird Harnstoff bei etwa 50°C in eine wässrige Schwefelsäurelösung unter Rühren eingetragen. Man erhält so eine Suspension des auskristallisierenden Harnstoffsulfats, das abfiltriert und gegebenenfalls getrocknet wird (vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 2, 154, 672, 698 (1972)).

Durch Adduktbildung mit Amiden können ferner feste, hygroskopische Säuren in eine weniger hygroskopische Form gebracht werden. Beispielsweise zerfließen Trichloressigsäure und p-Toluolsulfonsäure vollständig, wenn sie einer Atmosphäre mit 76 % relativer Feuchtigkeit ausgesetzt werden. Die Addukte dieser Säuren mit z.B. Harnstoff, Pyrrolidon oder Thioharnstoff verbleiben unter den genannten Bedingungen jedoch in kristalliner Form.

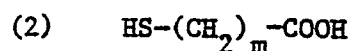
Die für die Farbbleichung verwendeten Bäder enthalten als wichtigste Bestandteile eine starke Säure in Form des Säureaddukts (a), einen Komplexbildner für das Silber (b) und einen Farbbleichkatalysator (c). Als Farbbleichkatalysatoren werden in erster Linie Diazinverbindungen wie Pyrazin, Chinoxalin oder Phenazin und deren Derivate verwendet.

Geeignete Bleichkatalysatoren sind z.B. aus den deutschen Patentschriften und Patentpublikationen Nrn. 735 672, 1 547 720, 2 144 297, 2 144 298, 2 722 776 oder 2 722 777 bekannt.

Ein geeigneter Silberkomplexbildner kann z.B. Thioharnstoff sein. Günstige Resultate erhält man, wenn als Komplexbildner ein wasserlösliches Jodid (Alkalimetalljodide, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumjodid, ferner Ammoniumjodid) verwendet wird, wie dies z.B. in der amerikanischen Patentschrift 3 620 744 beschrieben ist. Es kann damit die Anreicherung störender Silberkomplexe im Bleichbad verhindert werden. Dabei muss allerdings ein Oxydationsschutzmittel mitverwendet werden, welches die Oxydation des Jodids zu Jod verhindert.

Als Oxydationsschutzmittel (d) werden mit Vorteil Reduktone oder wasserlösliche Mercaptoverbindungen verwendet.

Geeignete Reduktone sind insbesondere aci-Reduktone mit einer 3-Carbonylendiol-(1,2)-Gruppierung, wie Reduktin, Triose-Redukton oder vorzugsweise Ascorbinsäure. Als Mercaptoverbindungen kommen z.B. Thioglyzerin, insbesondere jedoch die Verbindungen der Formel



in Betracht, worin q eine ganze Zahl im Wert von 2 bis 12, B eine Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppe und m eine der Zahlen 3 und 4 bedeuten. Als Oxydationsschutzmittel verwendbare Mercaptoverbindungen sind in der DE-OS 2 258 076 und der DE-OS 2 423 814 beschrieben. Als

weitere Oxydationsschutzmittel geeignet sind Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumbisulfitaddukte von organischen Carbonylverbindungen, vorzugsweise Alkalimetall- oder Ammoniumbisulfitaddukte von Monoaldehyden mit 1 bis 4 oder Dialdehyden mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen (DE-OS. 2 737 142).

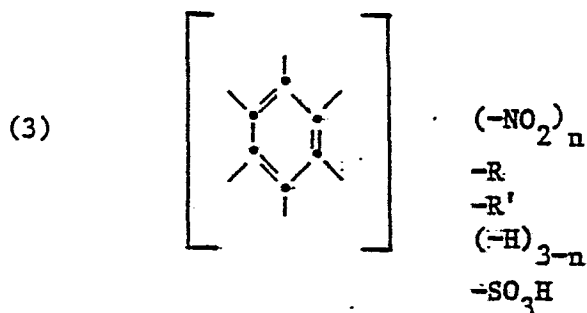
Beispielsweise genannt seien das besonders bevorzugte Formaldehydbisulfitaddukt, ferner die entsprechenden Addukte von Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd oder Isobutyraldehyd, von Glyoxal, Malondialdehyd oder Glutardialdehyd. Gegebenenfalls sind auch die nachfolgend als Bleichbeschleuniger genannten tertiären wasserlöslichen Phosphine gleichzeitig als Oxydationsschutzmittel einsetzbar.

Für Bäder, mit denen der Farbstoff und das Bildsilber gleichzeitig gebleicht werden sollen, oder auch für Bäder, die nur der Silberbleichung dienen, ist der Zusatz eines wasserlöslichen Oxydationsmittels (e) notwendig; ausserdem muss die Konzentration des Farbbleichkatalysators gegenüber einem einfachen Farbbleichbad wesentlich erhöht werden, wie dies z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift 2 448 433 beschrieben wurde.

Als Oxydationsmittel (e) verwendet man zweckmässig wasserlösliche aromatische Mononitro- und Dinitroverbindungen, sowie Anthrachinonsulfonsäurederivate. Die Verwendung solcher Oxydationsmittel dient ausser zur Oxidation des Silbers auch zur Beeinflussung des Farbgleichgewichts und des Kontrasts der im Farbbleichverfahren hergestellten Bilder und ist aus der deutschen Patentschrift 735 672, den britischen Patentschriften 539 190 und 539 509 und der japanischen Patentpublikation 22673/69 bekannt.

Die Mononitro- und Dinitroverbindungen sind vorzugsweise Mono- oder Dinitrobenzolsulfonsäuren, z.B. solche der Formel

- 10 -



worin n gleich 1 oder 2 ist und R sowie R' Wasserstoff, Niederalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl, Alkoxy, Amino oder Halogen (Chlor, Brom) bedeuten. Die Sulfonsäuren können als leichtlösliche Salze zugefügt werden. Geeignet sind z.B. die Natrium- oder Kaliumsalze der folgenden Säuren:

o-Nitrobenzolsulfonsäure,
 m-Nitrobenzolsulfonsäure,
 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäure,
 3,5-Dinitrobenzolsulfonsäure,
 3-Nitro-4-chlorbenzolsulfonsäure,
 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfonsäure,
 4-Methyl-3,5-dinitrobenzolsulfonsäure,
 3-Chlor-2,5-dinitrobenzolsulfonsäure,
 2-Amino-4-nitrobenzolsulfonsäure,
 2-Amino-4-nitro-5-methoxybenzolsulfonsäure.
 4-Nitrophenol-2-sulfonsäure

Die Verbindungen der Komponente (e) dienen neben ihrer Funktion als Silber-Bleichmittel zur Gradationsverflachung.

Geeignete Bleichbeschleuniger (f) sind z.B. quaternäre Ammoniumsalze wie sie aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 139 401 und 2 716 135 bekannt sind. Bevorzugt handelt es sich dabei um quaternäre, gegebenenfalls substituierte Piperidin-, Piperazin-, Pyrazin-, Chinolin- oder Pyridinverbindungen, wobei letztere bevorzugt sind. Ferner können auch Tetraalkylammoniumverbindungen (Alkyl mit

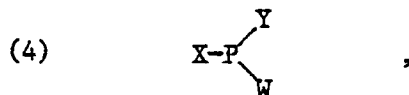
- 11 -

1 bis 4 Kohlenstoffatomen) und Alkylendiammoniumverbindungen (Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen) infrage kommen. Im einzelnen seien genannt:

Tetraäthylammoniumjodid; $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{J}^-$;
 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{J}^-$, N-Methylpyridiniumjodid;
 N-Methylchinoliniumjodid; N-Hydroxyäthylpyridiniumchlorid;
 N-Hydroxypropylpyridiniumbromid; N-Methyl-2-Hydroxymethylpyridiniumjodid; N,N-Dimethylpiperidiniumjodid; N,N'-Dimethylpyraziniumfluorsulfat und γ -Picoliniumhydrogensulfat.

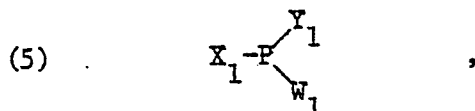
Weitere Bleichbeschleuniger sind die aus der DE-OS 2 651 969 bekannten wasserlöslichen tertiären Phosphine, die vorzugsweise mindestens eine Cyanoäthylgruppierung enthalten.

Sie entsprechend z.B. der Formel



worin W $-\text{C}_{r_1}\text{H}_{2r_1}\text{CN}$, $-\text{C}_{r_2}\text{H}_{2r_2}\text{NO}_2$ oder ein gegebenenfalls substituierter Arylrest oder ein heterocyclischer Rest, r_1 1 bis 25, X gegebenenfalls substituiertes Alkyl und Y Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Sulfoalkyl, Aminoalkyl (Alkyl je 1 bis 25, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome), Phenyl, Sulfophenyl oder Pyridyl ist. Bevorzugte tertiäre Phosphine

entsprechen der Formel



worin X_1 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ oder $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$, Y_1 $-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^- \text{M}^+$,
 $-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3^- \text{M}^+$, $-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3^- \text{M}^+$, $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ oder $-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 W_1 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ oder Phenyl und M^+ ein Kation, insbesondere ein Alkali-
 metallkation, z.B. das Natrium- oder Kaliumkation, ist.

Im einzelnen seien die folgenden Verbindungen genannt:

Bis-(β -cyanoäthyl)-2-sulfoäthylphosphin (Natriumsalz),
Bis-(β -cyanoäthyl)-3-sulfopropylphosphin (Natriumsalz),
Bis-(β -cyanoäthyl)-4-sulfobutylphosphin (Natriumsalz),
Bis-(β -cyanoäthyl)-2-methoxyäthylphosphin,
Bis-(2-methoxyäthyl)-(β -cyanoäthyl)-phosphin,
(β -cyanoäthyl)-phenyl-3-sulfopropylphosphin (Natriumsalz),
(β -cyanoäthyl)-phenyl-2-methoxyäthylphosphin und
Bis-(2-methoxyäthyl)-phenylphosphin.

Die Wiederholung einzelner Behandlungen (jeweils in einem weiteren Tank mit einem Bad gleicher Zusammensetzung wie das vorangehende) ist möglich, wodurch in manchen Fällen eine bessere Badausnützung erreicht werden kann. Wenn es die Zahl der zur Verfügung stehenden Tanks und das Zeitprogramm zulassen, so kann man auch zwischen Bädern verschiedener Wirkung Wasserbäder einsetzen. Es bleibt dem Fachmann überlassen, das optimale Mengenverhältnis je nach Art der ausgewählten Katalysatoren aus den sensitometrischen Resultaten zu bestimmen. Alle Bäder können weitere übliche Zusätze wie z.B. Härtungsmittel, Netzmittel, optische Aufheller oder UV-Schutzmittel enthalten.

Zur Silberentwicklung können Bäder üblicher Zusammensetzung angewendet werden, z.B. solche, die als Entwicklersubstanz Hydrochinon und gegebenenfalls zusätzlich 1-Phenyl-3-pyrazolidinon enthalten. Gegebenenfalls enthält bereits das Silberentwicklungsbad einen Bleichkatalysator.

Das Silberfixierbad kann in bekannter und üblicher Weise zusammengesetzt sein. Als Fixiermittel dient z.B. Natriumthiosulfat oder mit Vorteil Ammoniumthiosulfat, gegebenenfalls mit Zusätzen wie Natriumbisulfit und/oder Natriummetabisulfit. Das Fixierbad kann auch mit dem Bleichbad kombiniert als sogenanntes Bleichfixierbad vorliegen.

Die zur Anwendung gelangenden wässrigen Bleichzubereitungen enthalten in der Regel die Komponenten (a) bis (f) in den folgenden Mengen:

- (a) Säureaddukt: 10 bis 200 g/l;
- (b) Komplexierungsmittel: 2 bis 50 g/l, vorzugsweise 5 bis 25 g/l;
- (c) mindestens einen Bleichkatalysator: 0,05 bis 10 g/l;
- (d) gegebenenfalls ein Oxydationsschutzmittel: 0,5 bis 10 g/l;
- (e) gegebenenfalls ein wasserlösliches Oxydationsmittel: 1 bis 30 g/l;
- (f) gegebenenfalls einen Bleichbeschleuniger: 1 bis 5 g/l.

Die Temperatur der Bleichbäder liegt im allgemeinen zwischen 20 und 90°C, vorzugsweise zwischen 20 und 60°C, wobei natürlich bei höherer Temperatur die erforderliche Bearbeitungsdauer kürzer ist als bei tieferer Temperatur. Die Bleichbäder sind innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs stabil. Im allgemeinen werden die für die Verarbeitung benötigten wässrigen Bleichzubereitungen in der Form verdünnter wässriger Lösungen, die die genannten Komponenten enthalten, verwendet. Es sind aber auch andere Methoden denkbar, z.B. die Anwendung in Pastenform.

Dieser Temperaturbereich gilt auch für die anderen Verarbeitungsschritte. Die wässrige Bleichzubereitung gemäss der vorliegenden Erfindung kann z.B. aus festen oder flüssigen, insbesondere wässrigen Konzentraten einzelner oder aller Komponenten ((a) bis (f)) hergestellt werden. Vorteilhaft verwendet man z.B. ein festes und ein flüssiges oder zwei flüssige Konzentrate, deren eines das Säureaddukt (a) und das Oxydationsmittel (e) und deren anderes die übrigen Komponenten (b), (c) und gegebenenfalls (d) und (f) enthält, wobei im letzteren Konzentrat zur Verbesserung der Löslichkeit, insbesondere der Komponente (c) ein zusätzliches Lösungsmittel wie Aethyl- oder Propylalkohol, Aethylenglykolmethyl- oder -äthyläther zugesetzt werden kann. Diese Konzentrate (Teilkonzentrate), die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, weisen eine ausgezeichnete Stabilität auf und

sind daher längere Zeit lagerfähig. Diese Konzentrate können gegebenenfalls nach Verdünnen mit Wasser oder mit einem Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel verwendet werden.

Die Konzentrate der einzelnen oder aller Komponenten (a) bis (c) und gegebenenfalls (d) bis (f) oder ihre Kombinationen, z.B. aus der Komponente (a) und (e) sowie aus den Komponenten (b), (d), (c) und (f) können die 2- bis 20-fache, vorzugsweise 5- bis 10-fache Menge der einzelnen Komponenten pro Liter konzentrierter Zubereitung enthalten, wie sie zuvor für die gebrauchsfertigen Bleichbäder angegeben wurde. Sie liegen in der Regel als feste, flüssige oder pastenförmige Konzentrate vor.

Es ergibt sich damit erstmals die Möglichkeit, auch Mineralsäurehaltige Bleichzubereitungen in Form von Feststoffkonzentraten mit ihren bekannten Vorteilen für Transport und Lagerung anstelle von Flüssigkonzentraten zu verwenden.

Als weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist das Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten Silberfarbbleichmaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass es unter Verwendung von wässrigen Bleichzubereitungen, die die Komponenten (a) bis (c) sowie gegebenenfalls (d) bis (f) enthalten, durchgeführt wird. Diese Bleichzubereitungen können Farb- oder Silberbleichbäder, kombinierte Farb- und Silberbleichbäder oder auch Bleichfixierbäder sein.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann z.B. in der Herstellung positiver Farbbilder in Kopier- oder Aufnahmeautomaten oder in der Schnellverarbeitung anderer Silberfarbbleichmaterialien wie z.B. für wissenschaftliche Aufzeichnungen und Industriezwecke, z.B. farbige Schirmbildphotographie, verwendet werden, ausserdem auch zur Herstellung von Farbnegativen und Diffusionstransfer-Bildern.

Als Träger für zu verarbeitende photographische Materialien kann ein transparentes, metallisch-reflektierendes, oder vorzugsweise weiss-opakes Material verwendet werden, das keine Flüssigkeit aus den Bädern aufzusaugen vermag.

Der Träger kann beispielsweise aus gegebenenfalls pigmentierten Cellulosetriacetat oder Polyester bestehen. Wenn er aus Papierfilz besteht, muss dieser beidseitig lackiert oder mit Polyäthylen beschichtet sein. Auf mindestens einer Seite dieses Trägers befinden sich die lichtempfindlichen Schichten, vorzugsweise in der bekannten Anordnung, d.h. zu unterst eine rot sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen blaugrünen Azofarbstoff enthält, darüber eine grün sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen purpurnen Azofarbstoff enthält und zu oberst eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen gelben Azofarbstoff enthält. Das Material kann auch Unterschichten, Zwischenschichten, Filterschichten und Schutzschichten enthalten, doch soll die gesamte Dicke der Schichten in der Regel 20 μ nicht übersteigen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere auch für die Verarbeitung von belichtetem Silberfarbbleichmaterial, das einen speziellen Aufbau zeigt und z.B. zur Herstellung selbstmaskierter Bilder geeignet ist (DE-OS 2 547 720).

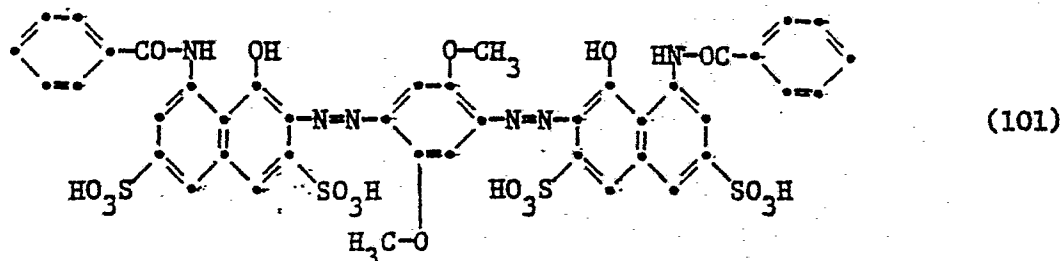
In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Beispiel 1: Ein für die Herstellung von positiven Aufskopien von einer positiven Vorlage geeignetes Material für das Silberfarbbleichverfahren wurde in folgender Weise hergestellt:

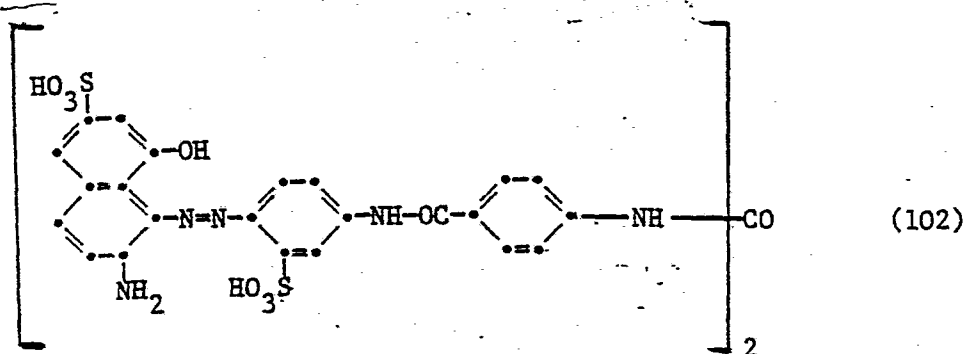
Auf einen weissopaken Träger werden in der angegebenen Reihenfolge die folgenden Schichten aufgetragen:

Ein rotsensibilisiertes Schichtpaar, bestehend aus

1. einer rotempfindlichen Gelatine-Silberbromidjodid-emulsionsschicht mit einem bleichbaren blaugrünen Azofarbstoff der Formel (101) mit einem Silbergehalt von $0,144 \text{ g Ag/m}^2$



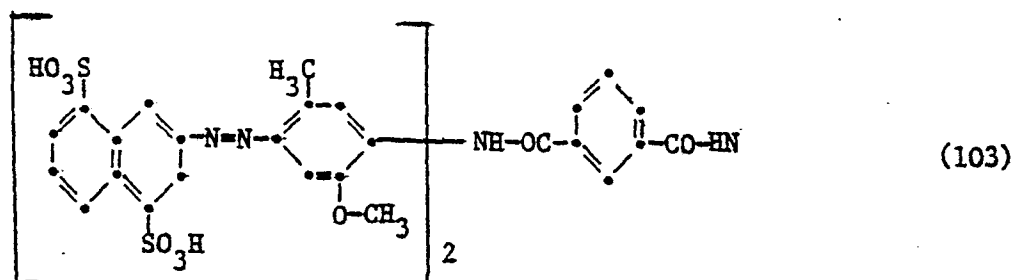
2. einer von Bildfarbstoff freien Schicht aus einer rotempfindlichen Gelatine-Silberbromidjodid-Emulsion mit einem Silbergehalt von $0,300 \text{ g Ag/m}^2$;
3. eine erste Gelatine-Zwischenschicht;
4. einer grünempfindlichen Gelatine-Silberbromidjodid-Emulsionsschicht mit einem purpurfarbigen bleichbaren Azofarbstoff der Formel (102) und einem Silbergehalt von $0,212 \text{ g Ag/m}^2$;



5. einer von Bildfarbstoff freien Schicht aus einer grünempfindlichen Gelatine-Silberbromidjodid-Emulsion mit einem Silbergehalt von $0,375 \text{ g Ag/m}^2$;
6. eine zweite Zwischenschicht, bestehend aus Gelatine mit einem Zusatz von kolloidalem Silber in einer Menge von $0,007 \text{ g Ag/m}^2$ und einer nicht spektral sensibilisierten unempfindlichen Silberbromidemulsion mit einem Silbergehalt von $0,2 \text{ g Ag/m}^2$

ein blauempfindliches Schichtpaar, bestehend aus

7. einer hochempfindlichen jodidfreien Gelatine-Silberbromidschicht mit einem gelben bleichbaren Azofarbstoff der Formel (103) und einem Silbergehalt von $0,360 \text{ g Ag/m}^2$;



8. einer farbstofffreien hochempfindlichen Gelatine-Silberbromidjodid-
schicht mit niedrigem Jodidanteil mit einem Silbergehalt von
 $0,530 \text{ g Ag/m}^2$;

9. eine Gelatine-Schutzschicht.

Dies Material ist so aufgebaut, dass unter Verarbeitung mit einem einen Silberliganden, insbesondere Natriumthiosulfat enthalten-
den Entwickler und den nachfolgenden für das Silberfarbbleichverfahren
notwendigen Verfahrensschritten der Farb- und Silberbleichung,
letztere vorzugsweise in einem einzigen Schritt zusammengefasst, und
schliesslich der Fixierung, eine Maskierung der blauen Nebenfarb-
dichten der Purpur- und Blaugrünschicht bewirkt wird.

Von diesem photographischen Material wird ein Probestreifen
geschnitten und hinter einem Graukeil wie folgt additiv belichtet:

Rotbelichtung: 4 Sekunden
Grünbelichtung: 17 Sekunden
Blaubelichtung: 4 Sekunden

Zur Verarbeitung des belichteten Teststreifens wurden folgende
Verarbeitungslösungen in der angegebenen Reihenfolge verwendet:

<u>1. Silberentwicklungsbad</u>	2,5 Minuten Temp. 32°C
Natriumpolyphosphat	1 (g/l)
Kaliumhydroxid (85%)	27 (g/l)

- 18 -

Borsäure	21	(g/l)
Kaliummetabisulfit	18	(g/l)
Natriumsulfit, wasserfrei	11	(g/l)
1-Phenyl-3-pyrazolidon	0,3	(g/l)
Hydrochinon	5	(g/l)
Benztriazol	0,6	(g/l)
Kaliumbromid	2	(g/l)
Natriumthiosulfat, wasserfrei	1,0	(g/l)

2. Wässerung

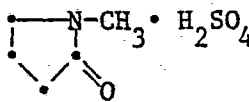
1 Minute

3. Bleichbad

2,5 Minuten

Addukt A. - E. (siehe nachfolgende Tabelle)

m-Nitrobenzolsulfonsäure -Na-Salz	7,5	(g/l)
Kaliumjodid	5	(g/l)
2,3,6-Trimethylchinoxalin	1,5	(g/l)
Bis-(cyanoäthyl)-sulfobutylphosphin (Na-Salz)	4	(g/l)

	Addukt	g/Liter
A.	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	68
B.	$2[(\text{NH}_2)_2\text{CO}] \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	94
C.	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{HNO}_3$	53
D.	$\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$	41
E.	 $\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	43
F. (Vergleich)	H_2SO_4 (96 %)	44

<u>4. Wässerung</u>	1 Minute
<u>5. Fixierbad</u>	2,5 Minuten
Ammoniumthiosulfat	250 g/l
Kaliummetabisulfit	50 g/l
Kaliumhydroxid (85%)	20 g/l
<u>6. Wässerung</u>	3 Minuten
Totale Verarbeitungszeit	12,5 Minuten

Nach der anschliessenden Trocknung erhält man positive Graukeile, die über den ganzen Dichtebereich einen gleichmässigen neutralgrauen Farbton aufweisen, mit $D_{\max}$ -Werten von 1,77 (grau) und $D_{\min}$ -Werten von 0,03 (grau).

Eine Beeinträchtigung der Bildqualität bei Verwendung der erfindungsgemässen Addukte anstelle der bisher üblichen freien Schwefelsäure wird nicht festgestellt.

Beispiel 2:

Das in den nachfolgenden Beispielen 2 und 3 verwendete photographische Material ist mit demjenigen des Beispiels 1 identisch, mit Ausnahme der Filterschicht (6), welche diesmal nur kolloidales Silber, jedoch keine zusätzliche unsensibilisierte Emulsion enthält. Die Verarbeitungssequenz ist ähnlich wie in Beispiel 1, jedoch enthält die Silberentwicklungslösung kein Natriumthiosulfat, womit kein Selbstmaskierungseffekt bewirkt wird.

Ein Probestreifen des photographischen Materials wurde, ähnlich wie im Beispiel 1 beschrieben, additiv belichtet, wobei die folgenden Belichtungszeiten angewendet wurden:

- 20 -

Rotbelichtung: 2 Sekunden

Grünbelichtung: 7 Sekunden

Blaubelichtung: 2 Sekunden

Für die nachfolgende Verarbeitung wurden die folgenden Verarbeitungs-lösungen verwendet:

<u>1. Silberentwicklung</u>	3 Minuten
Na-Polyphosphat	1 (g/l)
Na-Sulfit wasserfrei	40 (g/l)
Hydrochinon	10 (g/l)
Na-Metaborat	20 (g/l)
Na-Hydroxid	3 (g/l)
1-Phenyl-3-pyrazolidon	1 (g/l)
Kaliumbromid	1,5 (g/l)
Benztriazol	0,2 (g/l)
Katalysator:	
2,3,6-Trimethylchinoxalin	0,4 (g/l)
(zugesetzt als 1%-ige Lösung in Methylcellosolve)	

<u>2. Wässerung</u>	1 Minute
---------------------	----------

<u>3. Bleichbad</u>	3 Minuten
Pyrrolidon-Schwefelsäureaddukt (1:1)	34 g/l
4-Mercaptobuttersäure	1 ml/l
Kaliumjodid	10 g/l
n-Nitrobenzolsulfonsäure, Natriumsalz	7 g/l
2,3,6-Trimethylchinoxalin	2 g/l

<u>4. Wässerung</u>	1 Minute
---------------------	----------

5. Fixierbad

2 Minuten

Ammoniumthiosulfat	220	g/l
Natriummetabisulfit	10	g/l
Natriumsulfit	40	g/l

6. Wässerungsbad

4,5 Minuten

Die Verarbeitungstemperatur betrug während der ganzen Verarbeitung 30°C.

Ein zweiter Teststreifen wird in gleicher Weise belichtet und in den gleichen Verarbeitungslösungen behandelt, wobei jedoch ein Bleichbad verwendet wird, das 17 ml/Liter 96%-iger Schwefelsäure enthält.

Die fertig behandelten und getrockneten Teststreifen ergeben identische sensitometrische Werte, mit einem $D_{\max}$ von je

1,75 Rot
1,96 Grün
2,05 Blau

und einem $D_{\min}$ von je

0,00 Rot
0,05 Grün
0,08 Blau (Remissionsdichten).

Beispiel 3: Das im Beispiel 2 verwendete 9-schichtige unmaskierte Material wird in gleicher Weise wie dort additiv hinter einem Graukeil belichtet und danach einer Verarbeitungssequenz mit vier Bädern unterworfen, bei welcher für die aufeinanderfolgende Farb- und Silberbleichung je ein getrenntes Bad verwendet wird.

Zur Verarbeitung werden, bei einer Temperatur von durchgehend 24°C, die folgenden Lösungen verwendet:

- 22 -

<u>1. Silberentwicklung</u>	6 Minuten
Na-Polyphosphat	1 (g/l)
Na-Sulfit, wasserfrei	50 (g/l)
Hydrochinon	5 (g/l)
Na-Metaborat	15 (g/l)
1-Phenyl-3-pyrazolidon	0,3 (g/l)
Kaliumbromid	3 (g/l)
Benztriazol	0,2 (g/l)

<u>2. Wässerung</u>	5 Minuten
---------------------	-----------

<u>3. Farbbleichung</u>	7 Minuten
-------------------------	-----------

Wasser	800	ml
Harnstoff-Salpetersäure-Addukt (1:1)	32	g
Ascorbinsäure	1	g
Kaliumjodid	30	g
2,3-Dimethyl-5-amino-6-methoxy- chinoxalin	0,08	g
Wasser ad	1000	ml

<u>4. Wässerung</u>	3 Minuten
---------------------	-----------

<u>5. Silberbleichung</u>	4 Minuten
---------------------------	-----------

Wasser	800	ml
Harnstoff-Salpetersäure-Addukt (1:1)	46	g
2,4-Dinitrobenzolsulfonsäure, Natriumsalz	10	g
Ascorbinsäure	1	g
Kaliumjodid	6	g
Ammoniumchlorid	20	g
2,3,6-Trimethylchinoxalin	0,5	g
Wasser ad	1000	ml

6. Wässerung

3 Minuten

7. Fixierung

7 Minuten

Ammoniumthiosulfat

200 g/l

Na-Sulfit, wasserfrei

20 g/l

8. Wässerung

8 Minuten

Ein zweiter Probestreifen wird in identischer Weise belichtet und verarbeitet, wobei jedoch in der Farbbleichlösung 14 ml 96%-iger Schwefelsäure und in der Silberbleichlösung 20 ml 96%-iger Schwefelsäure pro Liter Lösung verwendet werden.

Die beiden so erhaltenen positiven Graukeile stimmten in allen sensitometrischen Werten überein. Die gemessenen maximalen und minimalen Dichten (Remissionsdichten) sind:

	$D_{\max}$	$D_{\min}$
Rot	1,72	0,00
Grün	1,98	0,02
Blau	2,19	0,02

Beispiel 4: In dieses Beispiel wird, unter Verwendung der gleichen Farbstoffe wie im Beispiel 1, ein sechsschichtiges Material verwendet, welches in der ersten Schicht den Blaugrün-Farbstoff und die zugeordnete rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion, als zweite Schicht eine dünne, reine Gelatine enthaltende Zwischenschicht, in der dritten Schicht den Purpurfarbstoff mit der zugeordneten grünsensibilisierten Silberhalogenidemulsion, als vierte Schicht eine aus Gelatine bestehende Zwischenschicht, als 5. Schicht einen gelben Farbstoff enthaltende Silberhalogenidschicht und schliesslich als sechste Schicht eine Schutzschicht aus reiner Gelatine enthält.

Für die Verarbeitung dieses Materials wird ein sog. Zweibad-verfahren gewählt, bestehend aus einem Entwicklerbad und einem nachfolgenden kombinierten Bad, in welchem die Farbstoff- und Silberbleichung und die Fixierung praktisch gleichzeitig erfolgen. Als Silberentwicklungsbad wird ein identisches Bad wie im Beispiel 3 verwendet; das kombinierte Bleich- und Fixierbad besitzt folgende Zusammensetzung:

Kombiniertes Bleich- und Fixierbad

Thioharnstoff-Schwefelsäure-Addukt (1:1)	16	g/l
Thioharnstoff	7	g/l
m-Nitrobenzolsulfonsäure, (Natriumsalz)	0,8	g/l
1-Phenyl-2-methyl-6,7-dimethoxy-chinoxalin	0,5	g/l
Kaliumjodid	3	g/l

Ein zweiter Probestreifen wird in identischer Weise belichtet und verarbeitet, wobei jedoch ein kombiniertes Bleich- und Fixierbad verwendet wird, das 9,5 g/l 96%-iger Schwefelsäure enthält.

Die fertig verarbeiteten und getrockneten Probestreifen ergeben je einen positiven Graukeil mit identischen sensitometrischen Werten. Die gemessenen Dichten (Remissionswerte) betragen:

	D _{max}	D _{min}
Rot	1,75	0,05
Grün	1,91	0,02
Blau	1,97	0,02

Beispiel 5: Konzentrat für die Zubereitung eines kombinierten Farb- und Silberbleichbades.

Eine aus je einem festen und einem flüssigen Teilkonzentrat bestehende Zubereitung wird wie folgt angesetzt:

Teil I: fest

92 g Harnstoff-Hydrogensulfat $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

8 g m-Nitrobenzolsulfonsäure (Natriumsalz)

100 g

Teil II: flüssig

2 g 2,3,6-Trimethylchinoxalin

6 g Kaliumjodid

2 ml 3-Mercapto-1,2-propandiol

80 g Aethylenglykol-monoäthyläther

100 ml Wasser ad

Herstellung eines kombinierten Farb- und Silberbleichbades:

Man vermischt

100 Teile des Feststoffkonzentrats I

100 Teile Flüssigkonzentrat II und

800 Teile Wasser

1000 Teile

Beispiel 6: Eine weitere Zubereitung eines kombinierten Farb- und Silberbleichbades besteht aus den folgenden beiden festen Teilkonzentraten:

Teil III:

109 g Diharnstoffsulfat $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

6 g m-Nitrobenzolsulfonsäure (Natriumsalz)

115 g

Teil IV:

8 g Kaliumjodid
1,5 g 2,3,6-Trimethylchinoxalin
4 g Bis-(cyanoäthyl)-sulfobutylphosphin (Natriumsalz)
0,5 g Dinatriumphosphat
14,0 g

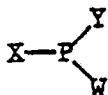
Die Herstellung eines kombinierten Farb- und Silberbleichbades erfolgt durch Auflösen von Teil III und Teil IV in 900 g Wasser.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien, in dem man das belichtete und entwickelte Material mit wässrigen Bleichzubereitungen behandelt, die (a) eine Säurekomponente, (b) einen Silberkomplexbildner, (c) einen oder mehrere Bleichkatalysatoren, (d) gegebenenfalls ein Oxydationsschutzmittel, (e) gegebenenfalls ein wasserlösliches Oxydationsmittel und (f) gegebenenfalls einen Bleichbeschleuniger enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) ein wasserlösliches Addukt aus einem Säureamid oder einem Lactam und einer starken Mineralsäure ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Bleichzubereitungen Farb- oder Silberbleichbäder, kombinierte Farb- und Silberbleichbäder oder Bleichfixierbäder sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) ein Addukt aus einem Säureamid einer niedermolekularen aliphatischen Säure oder einer monocyclischen aromatischen Säure oder aus einem Diamid der Kohlensäure oder Thio Kohlensäure oder aus einem Lactam von γ -, δ - oder ϵ -Aminosäuren und einer starken Mineralsäure ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) ein Addukt aus Harnstoff und 0,5 oder 1 Mol Schwefelsäure oder mit einem Mol Salpetersäure ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) Thioharnstoff oder ein wasserlösliches Jodid, die Komponente (c) eine Pyrazin-, Chinoxalin- oder Phenazinverbindung, die Komponente (d) ein Redukton oder eine wasserlösliche Mercaptoverbindung oder ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumbisulfitaddukt einer

organischen Carbonylverbindung, die Komponente (e) eine aromatische Mono- oder Dinitroverbindung oder eine Anthrachinonsulfonsäure und die Komponente (f) eine quaternäre, gegebenenfalls substituierte Piperidin-, Piperazin-, Pyrazin-, Chinolin- oder Pyridinverbindung, ferner eine Tetraalkylammonium- oder Alkylendiammoniumverbindung ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponenten (f) und/oder (d) wasserlösliche tertiäre Phosphine der Formel



verwendet, worin $\text{W} = -\text{C}_{r2r}\text{H}_r\text{CN}$, $-\text{C}_{r2r}\text{H}_r\text{NO}_2$ oder ein gegebenenfalls substituierter Arylrest oder ein heterocyclischer Rest, r 1 bis 25, X gegebenenfalls substituiertes Alkyl und Y Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Sulfoalkyl, Aminoalkyl, Phenyl, Sulfophenyl oder Pyridyl ist.

7. Wässrige Zubereitungen für die Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien, die (a) eine Säurekomponente, (b) einen Silberkomplexbildner, (c) einen oder mehrere Bleichkatalysatoren, (d) gegebenenfalls ein Oxydationsschutzmittel, (e) gegebenenfalls ein wasserlösliches Oxydationsmittel und (f) gegebenenfalls einen Bleichbeschleuniger enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) ein wasserlösliches Addukt eines Säureamids oder Lactams und einer starken Mineralsäure ist.

8. Wässrige Zubereitungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie Farb- oder Silberbleichbäder, kombinierte Farb- und Silberbleichbäder oder Bleichfixierbäder sind.

9. Wässrige Zubereitungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) ein Addukt aus einem Säureamid einer niedermolekularen aliphatischen Säure oder einer monocyclischen aromatischen Säure oder aus einem Diamid der Kohlensäure oder Thiokohlensäure oder aus einem Lactam von γ -, δ - oder ϵ -Aminosäuren und einer starken Mineralsäure ist.

10. Wässrige Zubereitungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) ein Addukt aus Harnstoff und 0,5 oder 1 Mol Schwefelsäure oder mit einem Mol Salpetersäure ist.
11. Wässrige Zubereitungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) Natrium-, Kalium- oder Ammoniumjodid, die Komponente (c) eine Pyrazin-, Chinoxalin- oder Phenazinverbindung, die Komponente (d) ein Reduktor oder eine wasserlösliche Mercaptoverbindung oder ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumbisulfitaddukt einer organischen Carbonylverbindung, die Komponente (e) eine aromatische Mono- oder Dinitroverbindung oder eine Anthrachinonsulfonsäure und die Komponente (f) eine quaternäre, gegebenenfalls substituierte Piperidin-, Piperazin-, Pyrazin-, Chinolin- oder Pyridinverbindung, ferner eine Tetraalkylammonium- oder Alkyldiammoniumverbindung ist.
12. Wässrige Zubereitungen nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 200 g/l der Komponente (a), 2 bis 50 g/l der Komponente (b), 0,05 bis 10 g/l der Komponente (c), gegebenenfalls 0,5 bis 10 g/l der Komponente (d), gegebenenfalls 1 bis 30 g/l der Komponente (e), und gegebenenfalls 1 bis 5 g/l der Komponente (f) enthält.
13. Konzentrat zur Herstellung der wässrigen Zubereitungen nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es die Komponenten (a) bis (c) und gegebenenfalls (d) bis (f) in einer gegenüber den gebrauchsfähigen wässrigen Zubereitungen zwei- bis zwanzigfach höheren Konzentration pro Liter Konzentrat enthält.
14. Teilkonzentrate zur Herstellung der wässrigen Zubereitungen nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass ein Konzentrat mit den Komponenten (a) und (e) und ein zweites Konzentrat mit den Komponenten (b), (c) und gegebenenfalls (d) und (f) vorliegt, wobei die Konzentration der Komponenten pro Liter Konzentrat zwei- bis zwanzigfach höher ist als in den gebrauchsfertigen wässrigen Zubereitungen.

15. Verfahren zur Herstellung der wässrigen Bleichzubereitung nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Konzentrate oder Teilkonzentrate nach einem der Ansprüche 18 bis 20 mit Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel auf die Gebrauchskonzentration verdünnt.
16. Verwendung von Addukten aus einem Säureamid oder einem Lactam und einer starken Mineralsäure in wässrigen Zubereitungen zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien.
17. Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäureaddukten des Harnstoffs mit einem Harnstoff-Schwefelsäureverhältnis von 2:1 oder 1:1, dadurch gekennzeichnet, dass man den festen Harnstoff in dem angegebenen Verhältnis in konzentrierte Schwefelsäure einträgt, wobei Eintragungsgeschwindigkeit und äussere Kühlung so aufeinander abgestimmt werden, dass die Temperatur während der Mischzeit zwischen 70 und 100°C beträgt, und dass man das so gewonnene neutrale oder saure Harnstoff-Sulfat durch Kühlung in feste Form überführt und gegebenenfalls zerkleinert.