

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **87105465.6**

⑥ Int. Cl.³: **G 03 C 5/39**

⑱ Anmeldetag: **13.04.87**

⑳ Priorität: **23.04.86 DE 3613622**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.10.87 Patentblatt 87/44

④④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦② Erfinder: **Berthold, Werner, Dr.**
H.T.-von-Böttinger Strasse 13
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦② Erfinder: **Mahlberg, Günther, Dr.**
Gierather Strasse 190a
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

⑦② Erfinder: **Marx, Paul, Dr.**
Nauener Strasse 25
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦② Erfinder: **Öhlschläger, Hans, Dr.**
Am Katterbach 34
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

④⑤ **Stabilisierung eines fotografisch hergestellten Silberbildes.**

④⑦ Fotografisch hergestellte Schwarzweißbilder (Silberbilder) werden gegen die nachträgliche Zerstörung des Bildsilbers, insbesondere gegen das Auftreten von sogenannten Mikrospot-Defekten, stabilisiert, indem die fertigen Silberbilder behandelt werden mit einem wässrigen Nachbehandlungsbad, das ein Amino-1,2,4-triazol enthält.

AGFA-GEVAERT

5

Aktiengesellschaft
Patentabteilung

D 5090 Leverkusen 1
Hs/Kü-c

10

Stabilisierung eines fotografisch hergestellten
Silberbildes

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von fotografischen Silberbildern durch Behandlung mit einem wäßrigen Nachbehandlungsbad.

20

Bei fotografischen Silberbildern, die durch Entwicklung und Fixierung belichteter Silberhalogenidemulsionschichten hergestellt worden sind, kommt es vor, daß sich der Bildton im Laufe der Zeit ganz oder flächenweise von schwarz nach braun oder gelb verschiebt.

25

Diese Änderung des Bildtons kann auf einer Umwandlung des Silberbildes in Silbersulfid beruhen, die z.B. bei ungenügendem Auswaschen nach der Fixierung mit Natriumthiosulfat auftreten kann. Eine ähnliche störende Bildtonverschiebung tritt bei Einwirkung oxidierender Gase auf fotografische Silberbilder auf. Durch die Oxidation des Bildsilbers entstehen wasserlösliche Silbersalze, die im Material diffundieren können. Durch Photolyse dieser

35

löslichen Silbersalze entsteht feinverteilt gelb bis
5 rotbraun gefärbtes kolloidales Silber, oder es entstehen
braungefärbte Silberverbindungen. Vielfach treten der-
artige störende Veränderungen in dem fertigen fotogra-
fischen Silberbild punktförmig auf in Form sogenannter
Mikrospot-Defekte.

10

Unter "Mikrospot-Defekten" sind dabei in fotografischen
Schwarz-Weiß-Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien
auftretende Defekte mikroskopischer Größe zu verstehen,
die in charakteristischer Weise rund sind und im allge-
15 meinen ein gelbes bis rötlich-braunes Aussehen haben.
Diese "Mikrospot-Defekte" sind auf dem Gebiet der foto-
grafischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien auch
bekannt als sogenannte "rote Flecken", "mikroskopische
Flecken", "Trocken- oder Alterungsfehler" oder "mikros-
20 kopische Fehler oder Flecken". Derartige Mikrospots werden
beispielsweise näher beschrieben in einer Arbeit von
R.W. Henn und D.G. Wiest mit dem Titel "Microscopic Spots
in Processed Microfilm: Their Nature and Prevention",
veröffentlicht in der Zeitschrift "Photographic Science
25 and Engineering, 1963, Seite 257; ferner in einer Arbeit
von R.W. Henn, D.G. Wiest und B.D. Mack mit dem Titel
"Microscopic Spots in Processed Microfilm: The Effect of
Iodide", veröffentlicht in der Zeitschrift "Photographic
Science and Engineering", 1965, Seite 167 und in einer
30 Arbeit von C.I. Pope mit dem Titel "Blemish Formation in
Processed Microfilm", veröffentlicht in "Journal of
Research of the National Bureau of Standards A. Physics
and Chemistry", Band 72A; 1968; Seiten 251 bis 259. Die
Microspot-Defekte treten oft im Form konzen

35

5 trischer Ringe unterschiedlicher Größe auf, die sich
besonders störend in den Halbtönen der Silberbilder
bemerkbar machen.

10 Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese störenden
nachträglichen Veränderungen der auf fotografischem Weg
hergestellten Silberbilder zu vermeiden oder zu reduzieren,
z.B. dadurch, daß die für die Verarbeitung der bildmäßig
belichteten fotografischen Aufzeichnungsmaterialien
benötigten Chemikalien gründlicher ausgewässert werden,
15 oder dadurch, daß die verarbeiteten Aufzeichnungsmateri-
alien, d.h. die fertigen Silberbilder unter standarti-
sierten atmosphärischen Bedingungen aufbewahrt werden.

20 Desweiteren sind bereits verschiedene Verbindungsklassen
für die Stabilisierung fertiger Silberbilder beschrieben
worden.

25 Erwähnt seien nichtcyclische oder cyclische Thiosemi-
carbazine (DE-A-20 00 622), heterocyclische Mercapto- oder
Thionverbindungen aus der Reihe der Tetrahydropyrimidine,
Thiazine oder Tetrazine (DE-A-20 13 423), organische und
anorganische Rhodanide (DE-A-22 18 387) und Isothioharn-
stoffe (US-A-4 500 632). Diese Substanzen befriedigen
jedoch die Ansprüche der Praxis nicht ganz, da ihre
Stabilisierungswirkung nicht ausreicht bzw. die fotografischen
30 Eigenschaften der Schichten in unerwünschter Weise beein-
flußt werden.

35

5 Desweiteren sind Verfahren bekannt, bei denen die
stabilisierenden Zusätze direkt in das fotografische
Silberhalogenidmaterial eingelagert werden. So wird in
DE-A-31 51 182 (GB-A- 2 090 991) die Einlagerung von
Polyvinylimidazol und in GB-A-1 156 167 die Einlagerung
10 von sulfoalkylsubstituierten Hydrochinonen beschrieben.

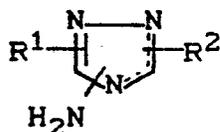
Für eine ausreichende Stabilisierung müssen hierbei jedoch
relativ hohe Konzentrationen von $0,5 \text{ g/m}^2$ eingesetzt
werden. Die Verträglichkeit des Polyvinylimidazols selbst
mit Silberhalogenidemulsionen, mit Netzmitteln, Stabili-
15 satoren, Entwicklern, sowie Hilfsentwicklern ist äußerst
kristisch. Hohe Konzentrationen in der Schutzschicht
führen darüberhinaus zu einem Glanzverlust.

20 Es wurde nun ein Verfahren zur Stabilisierung fotografisch
hergestellter Silberbilder gefunden, das die obengenannten
Nachteile ausschließt, wobei ein Nachbehandlungsbad ver-
wendet wird, das als stabilisierende Verbindung ein Amino-
1,2,4-triazol enthält.

-25 Gegenstand der Erfindung ist insbesondere ein Verfahren
zur Stabilisierung eines fotografisch hergestellten Sil-
berbildes durch Behandlung des fertigen Silberbildes mit
einem Nachbehandlungsbad, das dadurch gekennzeichnet ist,
daß das Nachbehandlungsbad ein Amino-1,2,4-triazol der
30 folgenden Formel I enthält

35

5



I

worin bedeuten

10

R¹, R² gleich oder verschieden und zwar H, -NH₂, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Sulfamoyl, Acyl, -SH, oder eine heterocyclische Gruppe.

15

In Formel I kann eine durch R¹ bzw. R² dargestellte Alkylgruppe gradkettig oder verzweigt sein und bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Isopropyl. Eine solche Alkylgruppe kann auch substituiert sein, z.B. durch Hydroxyl, Alkoxy, Alkylthio, Carboxyl, Carbalkoxy oder Amino. Eine Alkenylgruppe ist beispielsweise Vinyl oder Allyl. Eine Cycloalkylgruppe ist beispielsweise Cyclohexyl. Eine Arylgruppe ist beispielsweise Phenyl, die gegebenenfalls, z.B. mit Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Acylamino oder Nitro, substituiert sein kann.

25

Die durch R¹ bzw. R² dargestellten Alkoxy-, Alkylthio- oder Alkylsulfonylgruppen enthalten vorzugsweise Alkylreste mit bis zu 4 C-Atomen; bevorzugte Beispiele sind Methoxy, Methylthio, Methylsulfonyl. Eine Sulfamoylgruppe ist beispielsweise N,N-Dimethylsulfamoyl. Ein Acylrest leitet sich vorzugsweise von einer aliphatischen Carbonsäure mit bis zu 4 C-Atomen an; Acetyl ist ein Beispiel hierfür.

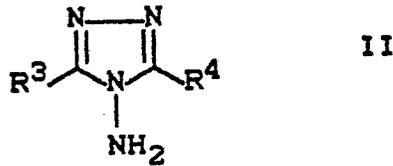
30

35

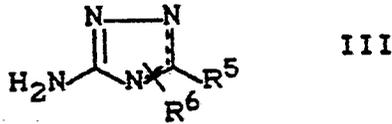
Eine durch R^1 bzw. R^2 dargestellte heterocyclische Gruppe
 5 ist insbesondere eine Furyl- oder Pyridylgruppe.

In einer bevorzugten Ausführungsform entspricht das Amino-
 1,2,4-triazol einer der folgenden Formeln II und III

10



15



20 worin bedeuten

R^3, R^4 gleich oder verschieden und zwar H, $-NH_2$, Alkyl,
 Aryl oder Alkylthio;

25 R^5 einen Rest wie R^4 oder $-SH$,

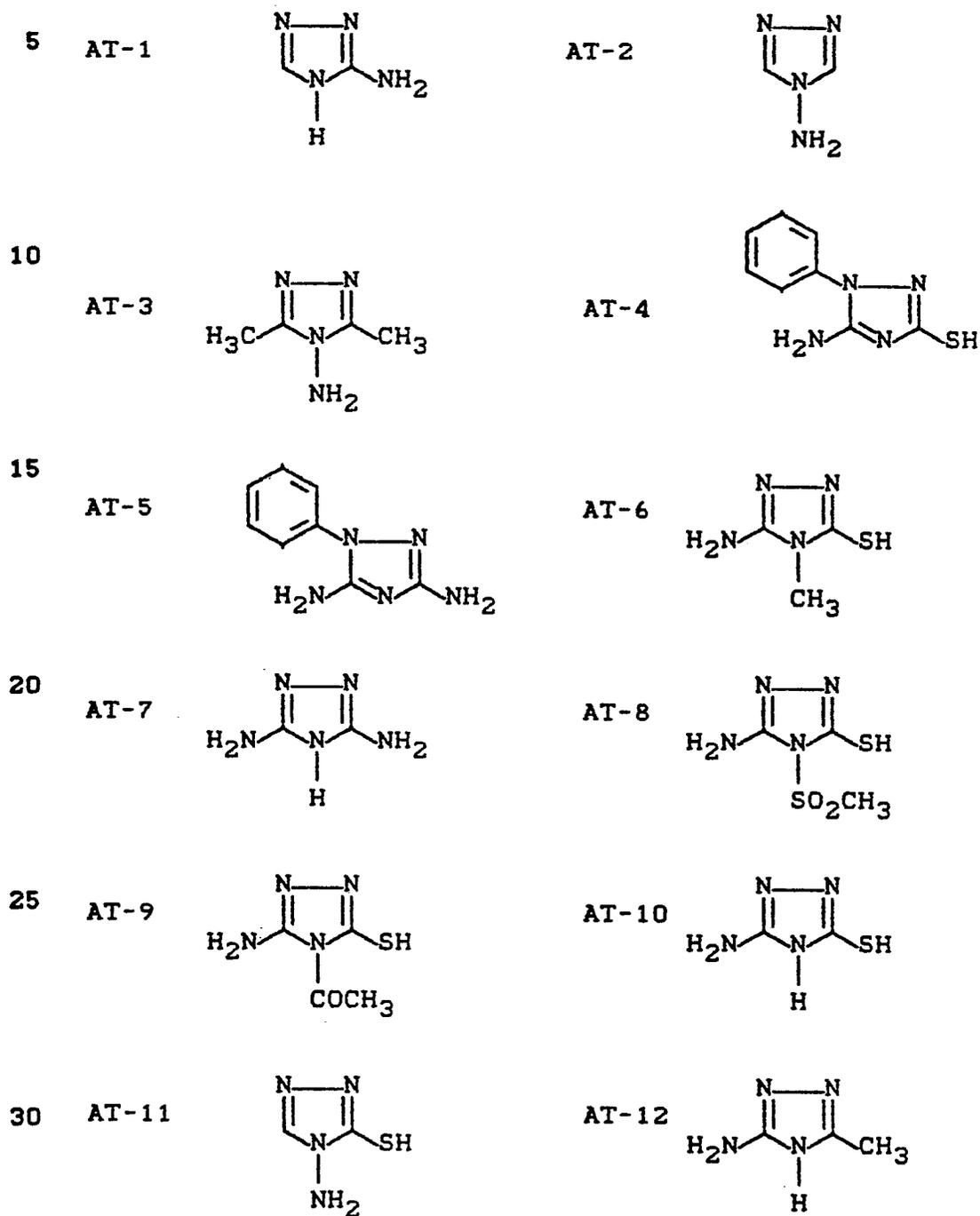
R^6 H, Alkyl, Aryl oder $-X-R^7$;

X $-CO-$, $-CS-$ oder $-SO_2-$;

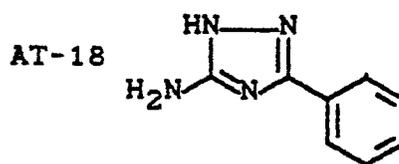
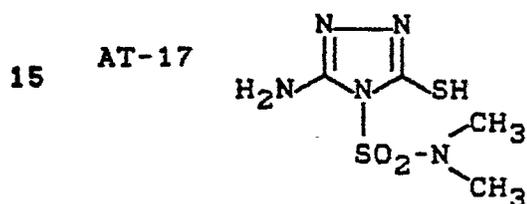
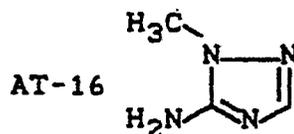
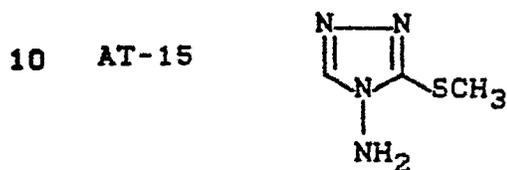
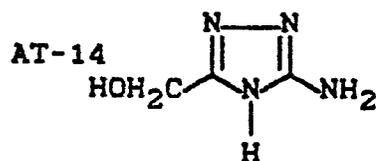
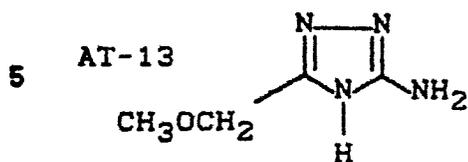
30

R^7 Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder eine
 Aminogruppe.

Geeignete Beispiele für erfindungsgemäß verwendete Amino-
 35 1,2,4-triazole (AT) sind im folgenden aufgeführt:



35



20 Die erfindungsgemäß verwendeten Amino-1,2,4-triazole sind bekannt. Eine Zusammenfassung ihrer Herstellung, physikalische Eigenschaften, Tautomerieverhältnisse findet sich in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, John Wiley + Sons, New York, Volume 37, 1981.

25 Das im Rahmen des erfindungsgemäßen Stabilisierverfahrens zu verwendende Nachbehandlungsbad besteht im einfachsten Falle aus einer Lösung der stabilisierenden Verbindungen. Bevorzugt sind wäßrige Lösungen, es können jedoch auch
 30 Lösungen in organischen Lösungsmitteln oder in Lösungsmittelgemischen aus Wasser und organischen Lösungsmitteln, wie aliphatischen Alkoholen, Dimethylformamid oder ähnlichen, verwendet werden.

35 Die Konzentration der stabilisierenden Verbindungen in dem Nachbehandlungsbad kann innerhalb weiter Grenzen schwanken. Sie richtet sich nach der Wirksamkeit des

5 verwendeten Amino-1,2,4-triazols, dem zu stabilisierenden Material oder dem gewünschten Effekt. Im allgemeinen haben sich Mengen zwischen 0,5 und 50 g pro Liter als geeignet erwiesen. Die im Einzelfall optimale Konzentration kann vom Fachmann leicht durch routinemäßige Tests ermittelt werden.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren ist in breitester Weise anwendbar für fotografische Silberbilder, unabhängig von der speziellen Art ihrer Herstellung. So können z.B. Silberbilder, die nach konventionellen Verfahren durch
15 Entwicklung und Fixierung eines belichteten fotografischen Materials hergestellt wurden, stabilisiert werden. Dabei kann es sich um übliche Halbtonbilder, um Bürokopien oder um Mikrofilme handeln. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind auch solche Kopien stabilisierbar, die nach
20 dem Silbersalzdifusionsverfahren hergestellt wurden.

Dem erfindungsgemäßen Stabilisierverfahren werden fertige Silberbilder unterworfen, d.h. Silberbilder, die auf fotografischem Wege durch Entwickeln eines bildmäßig belichteten Silberhalogenid enthaltenden fotografischen Auf-
25 zeichnungsmaterials erhalten worden sind, wobei das Verarbeitungsverfahren im Anschluß an den Entwicklungsschritt eine stabilisierende Behandlungsstufe umfassen kann, bei der das nicht belichtete Silberhalogenid vollständig oder
30 teilweise entfernt oder in eine nichtlichtempfindliche Form umgewandelt wird.

35

5 Eine solche stabilisierende Behandlungsstufe kann bei-
spielsweise darin bestehen, daß das entwickelte fotogra-
fische Aufzeichnungsmaterial, das bereits das Silberbild,
aber daneben noch restliches Silberhalogenid enthält,
einer üblichen Fixierbehandlung z.B. in einem Verar-
10 beitungsbad, das ein Alkalithiosulfat oder Ammoniumthio-
sulfat enthält, unterworfen wird, wobei das Silberhalo-
genid als lösliches Silberkomplexsalz aus dem Auf-
zeichnungsmaterial herausgelöst wird. Auf diese Weise wird
ein "stabiles" Silberbild erzeugt, dessen Stabilität
15 darauf beruht, daß in den nicht belichteten Bereichen im
wesentlichen kein lichtempfindliches Silberhalogenid mehr
vorhanden ist, und das im vorliegenden Zusammenhang als
fertiges Silberbild bezeichnet wird.

20 Das erfindungsgemäße Stabilisierverfahren ist zu unter-
scheiden von der erwähnten stabilisierenden Behandlungs-
stufe. Während die letztere der Entfernung bzw. Umwandlung
noch vorhandenen restlichen Silberhalogenids dient, kommt
das erfindungsgemäße Stabilisierverfahren erst dann zur
Anwendung, wenn das erzeugte Silberbild im wesentlichen
25 kein lichtempfindliches Silberhalogenid (mehr) enthält.
Das fertige Silberbild, das dem erfindungsgemäßen
Stabilisierverfahren unterworfen wird, kann wie bereits
erwähnt auch ein Silberbild sein, das nach dem Silber-
salzdiffusionsverfahren hergestellt worden ist. Ein
30 solches Silberbild kann in einer separaten Bildempfangs-
schicht erzeugt worden sein, die gegebenenfalls Silber-
fällungskeime aber kein Silberhalogenid enthält.

35

5 Das erfindungsgemäße Nachbehandlungsbad braucht daher
keinerlei Substanzen zu enthalten, die der Entfernung
restlichen Silberhalogenids dienen.

10 Das erfindungsgemäße Nachbehandlungsbad kann aber außer
den Aminotriazolverbindungen weitere Zusätze enthalten,
wie Netzmittel, pH-modifizierende Mittel und Oxidations-
schutzmittel, z.B. ein Alkalimetallsulfit oder ein
Hydroxylaminsalz.

15 Durch das erfindungsgemäße Nachbehandlungsbad wird das
nach irgendeinem Verfahren auf fotografischem Wege
erzeugte Silberbild stabilisiert, so daß es gegen äußere
Einwirkung bei der nachträglichen Lagerung bzw. Aufbe-
wahrung, insbesondere gegen die Einwirkung oxidierender
20 Gase, weniger empfindlich ist. Das Eintreten dieses
stabilisierenden Effektes ist dabei auch weitgehend
unabhängig von der speziellen Art des zur Herstellung des
Silberbildes verwendeten fotografischen Aufzeichnungs-
materials, solange dieses mindestens eine lichtempfind-
liche Silberhalogenidemulsionsschicht enthält und nach
25 einem beliebigen Schwarzweiß-Entwicklungsverfahren ent-
wickelt wird.

30 Die in den Aufzeichnungsmaterial verwendeten lichtempfind-
lichen Silberhalogenidemulsionen können als Halogenid
Chlorid, Bromid und Iodid bzw. Mischungen davon enthalten.
In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Halo-
genidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 12 mol-% aus
Iodid, zu 0 bis 50 mol-% aus Chlorid und zu 50 bis
100 mol-% aus Bromid. In der Regel handelt es sich um
35 überwiegend kompakte Kristalle, die z.B. kubisch oder

oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen. Sie
5 lassen sich dadurch kennzeichnen, daß sie im wesentlichen
eine Dicke von mehr als $0,2 \mu\text{m}$ aufweisen. Das durch-
schnittliche Verhältnis von Durchmesser zu Dicke ist be-
vorzugt kleiner als 8:1, wobei gilt, daß der Durchmesser
10 eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines
Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten
Fläche des Kornes. In einer anderen bevorzugten
Ausführungsform können alle oder einzelne Emulsionen aber
auch im wesentlichen tafelförmige Silberhalogenidkristalle
15 aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu
Dicke größer als 8:1 ist. Bei den Emulsionen kann es sich
um monodisperse oder auch heterodisperse Emulsionen han-
deln, welche bevorzugt eine mittlere Korngröße von $0,3 \mu\text{m}$
bis $1,2 \mu\text{m}$ aufweisen. Die Silberhalogenidkörner können
einen geschichteten Kornaufbau aufweisen.

20

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des
Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen
filmbildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere
25 Gelatine. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch
andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt
werden. Begußhilfsmittel und Weichmacher können verwendet
werden. Verwiesen wird auf Research Disclosure 17 643
(Dezember 1978), insbesondere Kapitel IX, XI und XII.

30

Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und/
oder spektral sensibilisiert sein; sie können Silberhalo-
genidstabilisierungsmittel enthalten, und die Emulsions-
schichten wie auch andere nicht-lichtempfindliche

35

5 Schichten können in der üblichen Weise mit bekannten
Härtungsmitteln gehärtet sein. Geeignete chemische
Sensibilisatoren, spektrale Sensibilisierungsfarbstoffe,
Stabilisatoren und Härtungsmittel sind beispielsweise in
Research Disclosure 17643, beschrieben; verwiesen wird
insbesondere auf die Kapitel III, IV, VI und X.

10 Die dem erfindungsgemäßen Stabilisierverfahren unter-
worfenen Aufzeichnungsmaterialien werden bildmäßig be-
lichtet, wobei zur Belichtung ultraviolettes, sichtbares
oder infrarotes Licht oder auch eine hochenergetische
15 Strahlung verwendet werden kann. Es schließt sich eine
übliche Verarbeitung an, um das belichtete Silberhalogenid
in Bildsilber zu überführen, wozu das Aufzeichnungs-
material in Gegenwart einer Silberhalogenidentwickler-
verbindung, die in einer der Schichten des Aufzeichnungs-
20 materials oder ein einem wäßrigen Behandlungsbad enthalten
sein kann, in der Regel im alkalischen Medium behandelt
wird. Es können anorganische oder organische Entwickler-
verbindungen verwendet werden. Beispiele hierfür sind
Hydrochinon, 3-Pyrazolidon, Aminophenol und deren
25 Derivate. Verwiesen wird auf Research Disclosure 17 643,
Kapitel XX. In der Regel schließt sich an die Entwicklung
eine Fixierbadbehandlung an, wodurch das nicht belichtete
und nicht entwickelte Silberhalogenid aus dem Aufzeich-
nungsmaterial herausgelöst wird.

30 Obwohl das erfindungsgemäße Stabilisierverfahren zu jedem
beliebigen Zeitpunkt nach der Entwicklung und Erzeugung
des Silberbildes angewendet werden kann, entfaltet es

35

5 seine größte Wirksamkeit, wenn es als letzter Behandlungsschritt vor dem Trocknen des Schwarzweißbildes angewendet wird. Dies bedeutet auch, daß sich vorzugsweise an das erfindungsgemäße Stabilisierbad keine weitere Flüssigbehandlung, insbesondere keine Wässerung anschließt. 10 Vielmehr wird das erfindungsgemäße Stabilisierbad als Nachbehandlungs- oder Schlußbad verwendet.

Zur Bewertung der Stabilität der erzeugten Silberbilder gegen äußere Einflüsse, insbesondere für die Erzeugung von Mikropot-Defekten in fotografischen Aufzeichnungsmaterialien und zur Bewertung derselben sind verschiedene Methoden entwickelt worden. Ein brauchbares Testverfahren besteht darin, daß man die nachbehandelten getrockneten Schwarz-Weiß-Materialien bei einer eingestellten relativen Luftfeuchtigkeit von 84 % einer sehr verdünnten Wasserstoffperoxid-Atmosphäre aussetzt. Diese Wasserstoffperoxid-Atmosphäre wird durch Hydrolyse von Natriumpercarbonat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ bei 84 %iger relativer Luftfeuchtigkeit und Zimmertemperatur (22-24°C) hergestellt. 20 Die rel. Luftfeuchtigkeit von 84 % wird durch eine gesättigte KBr-Lösung eingestellt. Die belichteten und verarbeiteten Papierstreifen werden senkrecht in ein rechteckiges Glasgefäß von etwa 20 l eingehängt. Das Glasgefäß befindet sich in einem temperierten Wasserbad zur Einstellung der Temperatur von 22-24° im Innern des Gefäßes. Es wird mit einer opaken Glasplatte verschlossen. 25 Die zu untersuchenden Proben werden durch diese Glasplatte von einer fluoreszierenden Lampe (Xenonlampe 22 Watt) in einem Abstand von ca. 20 cm bestrahlt. Auf den Boden des Glasgefäßes werden gleichmäßig etwa 50 g 30 Percarbonat gegeben. 35

Beispiel

5

Verschiedene Proben eines belichteten, entwickelten, fixierten und gut gewässerten fotografischen Schwarz-Weiß-Materials wurden nach dem Wässern 3 min in einer überwiegend 1 %igen Lösung einer der in der folgenden Tabelle angegebenen Verbindungen gebadet. Zur Durchführung des Testverfahrens wurden die getrockneten Prüflinge in jedem Test solange in dem Glasgefäß belassen, bis mindestens einer von ihnen schwer angegriffen worden war, wobei folgender Bewertungsmaßstab zugrundegelegt wurde:

10

15

Angriff: kein: Keine erkennbaren Mikrospot-Defekte

gering: geringe Mikrospot-Defekte überwiegend bei niedriger Dichte

20

mäßig: Mäßige Mikrospot-Defekte bei niedriger oder hoher Dichte

25

schwer: Starke Mikrospot-Defekte bei niedriger und hoher Dichte

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse und Effekte der einzelnen Verbindungen zusammengefaßt.

30

Durch das erfindungsgemäße Stabilisatorbad werden die bei der Zerstörung des Silberbildes sich bildenden löslichen und farblosen Silberverbindungen unlöslich gemacht. Wie aus der Tabelle ersichtlich wurde über

35

5 raschend gefunden, daß die beanspruchten und erfindungs-
gemäßen Amino-1,2,4-triazole sehr viel besser wirken als
die zum Vergleich mitgeprüften nicht erfindungsgemäßen
Stabilisierbindungen (V).

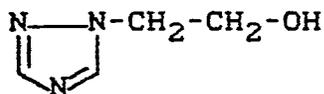
10 Eine zusätzlich vorhandene Mercaptogruppe schwächt den
Effekt wieder leicht ab wie z.B. die Verbindungen AT-6,
AT-10 und AT-11 zeigen. 1,2,4-Triazole ohne Aminogruppe
sind nahezu wirkungslos, siehe Verbindung V-1.

15 Ebenso haben Aminoverbindungen anderer Heterocyclen wie
z.B. die Verbindungen V-3, V-4, V-5, V-6 und V-8 keine
stabilisierende Wirkung.

Folgende Verbindungen wurden zum Vergleich mitgetestet.

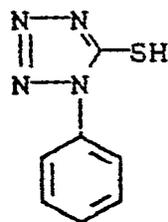
20

V-1



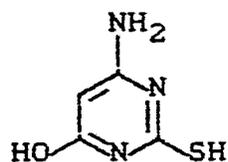
25

V-2



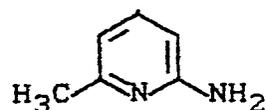
30

V-3



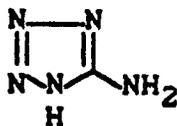
35

V-4



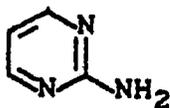
5

V-5



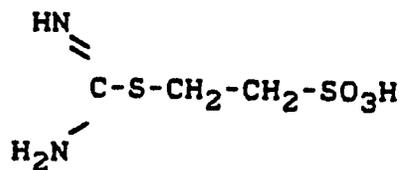
10

V-6



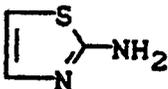
V-7

15



gemäß US-A-4 500 632

V-8



20

V-9

KSCN
gemäß DE-A-22 18 357

25

30

35

Tabelle

	Verbindung	Testdauer in Wochen	Mikrospotdefektbildung
5			
	AT-1 3 %ig	9	keine
10	AT-2 5 %ig	9	mäßig bei hoher Dichte
	AT-6 1 %ig	3	gering
	AT-7 "	3	keine
	AT-10 "	3	gering
	AT-11 "	3	gering
15	AT-12 "	3	keine
	AT-18 "	3	keine
		3	
	V-1 "	3	stark
	V-2 "	3	stark
20	V-3 "	3	stark
	V-4 "	3	stark
	V-5 "	3	stark bei niedriger Dichte
	V-6 "	3	stark
25	V-8 "	3	stark
	V-7 "	9	mäßig bei hoher Dichte
	V-9 "	9	mäßig bei niedriger Dichte
			stark bei hoher Dichte
30	kein Nachbad	9	sehr stark

35

Patentansprüche

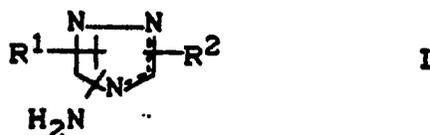
5

1. Verfahren zur Stabilisierung eines fotografisch
hergestellten Silberbildes durch Behandlung des
fertigen Silberbildes mit einem Nachbehandlungsbad,
dadurch gekennzeichnet, daß das Nachbehandlungsbad
ein Amino-1,2,4-triazol enthält.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Amino-1,2,4-triazol der folgenden Formel I
entspricht

15



20

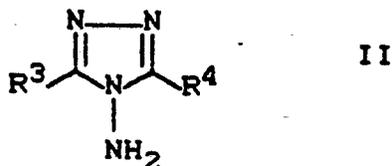
worin bedeuten

R¹, R² gleich oder verschieden und zwar H, -NH₂,
Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy,
Alkylthio, Alkylsulfonyl, Sulfamoyl, Acyl,
-SH, oder eine heterocyclische Gruppe.

25

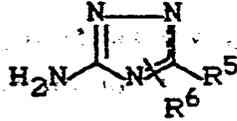
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Amino-1,2,4-triazol einer der folgenden
Formeln II und III entspricht

30



35

5



III

worin bedeuten

10

R^3, R^4 gleich oder verschieden und zwar H, $-NH_2$, Alkyl, Aryl oder Alkylthio;

15

R^5 einen Rest wie R^4 oder $-SH$,

R^6 H, Alkyl, Aryl oder $-X-R^7$;

X $-CO-$, $-CS-$ oder $-SO_2-$;

20

R^7 Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder eine Aminogruppe.

25

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Amino-1,2,4-triazol in einem wäßrigen Nachbehandlungsbad in einer Menge von 0,5-50 g pro Liter enthalten ist.

30

5. Silberbild, stabilisiert nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

35