

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **23.05.90**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: **G 03 C 5/39**

②① Anmeldenummer: **87105465.6**

②② Anmeldetag: **13.04.87**

⑤④ **Stabilisierung eines fotografisch hergestellten Silberbildes.**

③⑩ Priorität: **23.04.86 DE 3613622**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**28.10.87 Patentblatt 87/44**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**23.05.90 Patentblatt 90/21**

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
**EP-A-0 189 603**  
**FR-A-2 147 272**  
**GB-A-1 139 063**

⑦③ Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**  
**D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

⑦② Erfinder: **Berthold, Werner, Dr.**  
**H.T.-von-Böttinger Strasse 13**  
**D-5090 Leverkusen 1 (DE)**  
Erfinder: **Mahlberg, Günther, Dr.**  
**Gierather Strasse 190a**  
**D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)**  
Erfinder: **Marx, Paul, Dr.**  
**Nauener Strasse 25**  
**D-5090 Leverkusen 1 (DE)**  
Erfinder: **Öhlschläger, Hans, Dr.**  
**Am Katterbach 34**  
**D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)**

**EP 0 242 768 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines fotografischen Silberbildes durch Belichten eines Silberhalogenidmaterials, Entwickeln, Fixieren, Wässern und Nachbehandeln mit einem wäßrigen Nachbehandlungsbad.

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.

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 löslichen Silbersalze entsteht feinverteiltes gelb bis rotbraun gefärbtes kolloidales Silber, oder es entstehen braungefärbte Silberverbindungen. Vielfach treten derartige störende Veränderungen in dem fertigen fotografischen Silberbild punktförmig auf in Form sogenannter Mikrosplot-Defekte.

Unter "Mikrosplot-Defekten" sind dabei in fotografischen Schwarz-Weiß-Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien auftretende Defekte mikroskopischer Größe zu verstehen, die in charakteristischer Weise rund sind und im allgemeinen ein gelbes bis rötlich-braunes Aussehen haben. Diese "Mikrosplot-Defekte" sind auf dem Gebiet der fotografischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien auch bekannt als sogenannte "rote Flecken", "mikroskopische Flecken", "Trocken- oder Alterungsfehler" oder "mikroskopische Fehler oder Flecken". Derartige Mikrosplots 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 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 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 Mikrosplot-Defekte treten oft in Form konzentrischer Ringe unterschiedlicher Größe auf, die sich besonders störend in den Halbtönen der Silberbilder bemerkbar machen.

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, oder dadurch, daß die verarbeiteten Aufzeichnungsmaterialien, d.h. die fertigen Silberbilder unter standardisierten atmosphärischen Bedingungen aufbewahrt werden.

Des weiteren sind bereits verschiedene Verbindungsklassen für die Stabilisierung fertiger Silberbilder beschreiben worden.

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

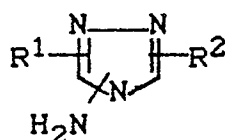
Desweiteren sind Verfahren bekannt, bei denen die stabilisierenden Zusätze direkt in das fotografische Silberhalogenidmaterial eingelagert werden. So wird in DE—A—31 51 182 (GB—A—2 090 991) die Einlagerung von Polyvinylimidazol und in GB—A—1 156 167 die Einlagerung von sulfoalkylsubstituierten Hydrochinonen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

Für eine ausreichende Stabilisierung müssen hierbei jedoch relativ hohe Konzentrationen von 0,5 g/m<sup>2</sup> eingesetzt werden. Die Verträglichkeit des Polyvinylimidazols selbst mit silberhalogenidemulsionen, mit Netzmitteln, Stabilisatoren, Entwicklern, sowie Hilfsentwicklern ist äußerst kritisch. Hohe Konzentrationen in der Schutzschicht führen darüberhinaus zu einem Glanzverlust.

Diese Art der Stabilisierung ist zu unterscheiden von dem als "Stabilisierung" bezeichneten Verarbeitungsschritt, bei dem im Material verbliebene Silberhalogenide nicht gelöst (fixiert) und ausgewässert, sondern mit Komplexbildnern in licht-unempfindliche Komplexe überführt werden, die im Material verbleiben (EP—A—189 603, GB—A—1 139 063, FR—A—2 147 272).

Es wurde nun gefunden, daß sich diese Aufgabe mit einem Verfahren der eingangs genannten Art lösen läßt, wenn ein Nachbehandlungsbad verwendet wird, das als stabilisierende Verbindung ein Amino-1,2,4-triazol enthält.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines fotografischen Silberbildes durch Belichten eines Silberhalogenidmaterials, Entwickeln, Fixieren, Wässern und Nachbehandeln, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Nachbehandlungsbad ein Amino-1,2,4-triazol enthält, insbesondere eines der folgenden Formel:



I

5 worin

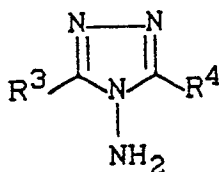
10  $R^1$ ,  $R^2$  gleich oder verschieden sind und H,  $-\text{NH}_2$ , Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Sulfamoyl, Acyl,  $-\text{SH}$ , oder eine heterocyclische Gruppe bedeuten.

In Formel I kann eine durch  $R^1$  bzw.  $R^2$  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.

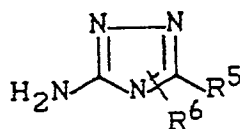
Die durch  $R^1$  bzw.  $R^2$  dargestellten Alkoxy-, Alkylthio- oder Alkylsulfonylgruppen enthalten vorzugsweise Alkylreste mit bis zu 4 C-Atomen; bevorzugte Beispiele sind Methoxy, Methylthio, Methylsulfonyl. Eine Sulfamoylgruppe ist beispielsweise N,N-Dimethylsulfamoyl. Eine Acylrest leitet sich vorzugsweise von einer aliphatischen Carbonsäure mit bis zu 4 C-Atomen ab; Acetyl ist ein Beispiel hierfür.

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

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



II



III

40 worin

$R^3$ ,  $R^4$  gleich oder verschieden sind und H,  $-\text{NH}_2$ , Alkyl, Aryl oder Alkylthio;

$R^5$  einen Rest wie  $R^4$  oder  $-\text{SH}$ ,

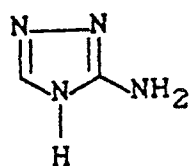
$R^6$  H, Alkyl, Aryl oder  $-\text{X}-\text{R}^7$ ;

45  $\text{X}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CS}-$  oder  $-\text{SO}_2-$ ; und

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

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

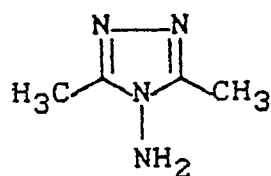
AT-1



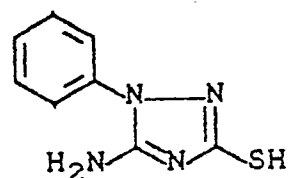
AT-2



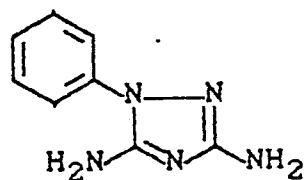
AT-3



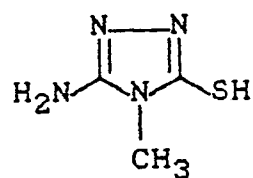
AT-4



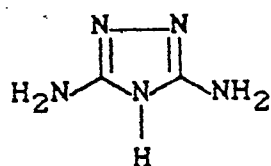
AT-5



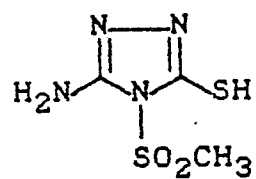
AT-6



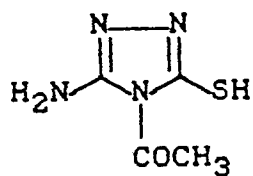
AT-7



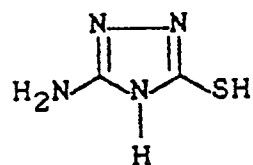
AT-8



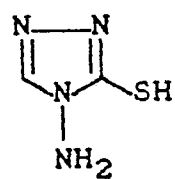
AT-9



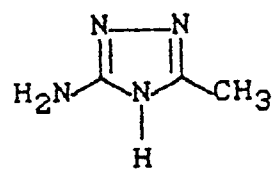
AT-10



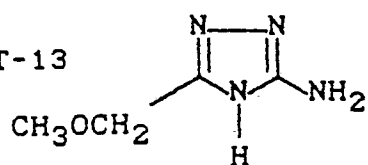
AT-11



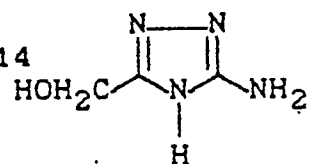
AT-12



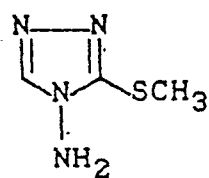
AT-13



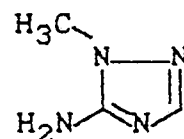
AT-14



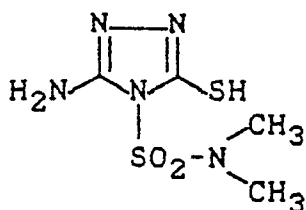
AT-15



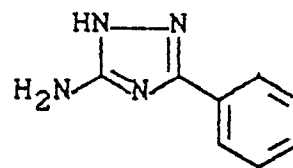
AT-16



AT-17



AT-18



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.

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

Die Konzentration der stabilisierenden Verbindungen in dem Nachbehandlungsbad kann innerhalb weiter Grenzen schwanken. Sie richtet sich nach der Wirksamkeit des 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 erweisen. Die im Einzelfall optimale Konzentration kann vom Fachmann leicht durch routinemäßige Tests ermittelt werden.

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

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. Aufbewahrung, insbesondere gegen die Einwirkung oxidierender 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 Aufzeichnungsmaterials, solange dieses mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionschicht enthält und nach einem beliebigen Schwarzweiß-Entwicklungsverfahren entwickelt wird.

Die in den Aufzeichnungsmaterial verwendeten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen können als Halogenid Chlorid, Bromid und Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der halogenidanteil 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 überwiegend kompakte Kristalle, die z.B. kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen. Sie lassen sich dadurch kennzeichnen, daß sie im wesentlichen eine Dicke von mehr als 0,2 µm aufweisen. Das durchschnittliche Verhältnis von Durchmesser zu Dicke ist bevorzugt kleiner als 8:1, wobei gilt, daß der Durchmesser 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 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 handeln, welche bevorzugt eine mittlere Korngröße von 0,3 µm bis 1,2 µm aufweisen. Die Silberhalogenidkörner können einen geschichteten Kornaufbau aufweisen.

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen filmbildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere 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.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und/oder spektral sensibilisiert sein; sie können Silberhalogenidstabilisierungsmittel enthalten, und die Emulsionsschichten wie auch andere nichtlichtempfindliche 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, beschreiben; verwiesen wird insbesondere auf die Kapitel III, IV, VI und X.

Die dem erfindungsgemäßen Verfahren unterworfenen Aufzeichnungsmaterialien werden bildmäßig belichtet, wobei zur Belichtung ultraviolettes, sichtbares oder infrarotes Licht oder auch eine hochenergetische Strahlung verwendet werden kann. Es schließt sich eine übliche Verarbeitung an, um das belichtete Silberhalogenid in Bildsilber zu überführen, wozu das Aufzeichnungsmaterial in Gegenwart einer Silberhalogenidentwicklerverbindung, die in einer der Schichten des Aufzeichnungsmaterials oder

ein einem wäßrigen Behandlungsbad enthalten sein kann, in der Regel im alkalischen Medium behandelt wird. Es können anorganische oder organische Entwicklerverbindungen verwendet werden. Beispiele hierfür sind Hydrochinon, 3-Pyrazolidon, Aminophenol und deren 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 Aufzeichnungsmaterial herausgelöst wird. Anschließend wird das Material gewässert.

Zur Bewertung der Stabilität der erzeugten Silberbilder gegen äußere Einflüsse, insbesondere für die Erzeugung von Mikrospot-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. 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. 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 Percarbonat gegeben.

#### Beispiel

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:

Angriff: kein: Keine erkennbaren Mikrospot-Defekte

gering: geringe Mikrospot-Defekte überwiegend bei niedriger Dichte

mäßig: Mäßige Mikrospot-Defekte bei niedriger oder hoher Dichte

schwer: Starke Mikrospot-Defekte bei niedriger und hoher Dichte.

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

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 rasch gefunden, daß die beanspruchten und erfindungsgemäßen Amino-1,2,4-triazole sehr viel besser wirken als die zum Vergleich mitgeprüften nicht erfindungsgemäßen Stabilisierverbindungen (V).

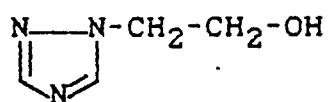
Eine zusätzlich vorhandene Mercaptogruppe schwächt den Effekt wider leicht ab wie z.B. die Verbindungen AT-6, AT-10 und AT-11 zeigen. 1,2,4-Triazole ohne Aminogruppe sind nahezu wirkungslos, siehe Verbindung V-1.

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

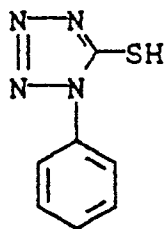
Folgende Verbindungen wurden zum Vergleich mitgetestet.

EP 0 242 768 B1

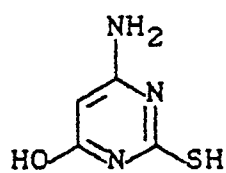
V-1



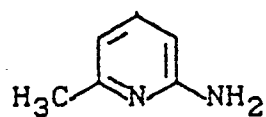
V-2



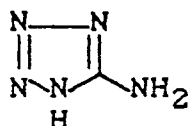
V-3



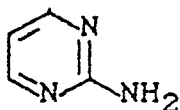
V-4



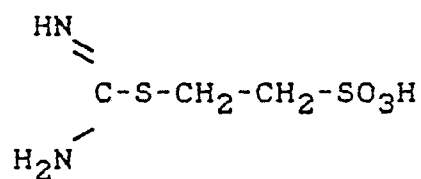
V-5



V-6

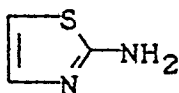


V-7



gemäß US-A-4 500 632

V-8



V-9

KSCN  
gemäß DE-A-22 18 357

T a b e l l e

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

50

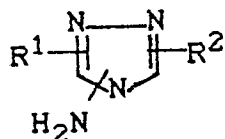
**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines fotografischen Silberbildes durch Belichtung eines Silberhalogenidmaterials, Entwickeln, Fixieren, Wässern und Nachbehandeln, dadurch gekennzeichnet, daß das Nachbehandlungsbad ein Amino-1,2,4-triazol enthält.

55

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

60



I

65

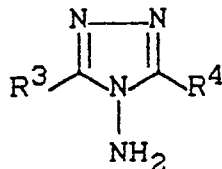


# EP 0 242 768 B1

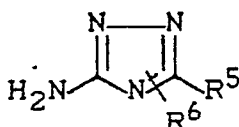
worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und H, —NH<sub>2</sub>, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Sulfamoyl, Acyl, —SH, oder eine heterocyclische Gruppe bedeuten.

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



II



III

20 worin

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und H, —NH<sub>2</sub>, Alkyl, Aryl oder Alkylthio;

R<sup>5</sup> einen Rest wie R<sup>4</sup> oder —SH,

R<sup>6</sup> H, Alkyl, Aryl oder —X—R<sup>7</sup>;

X —CO—, —CS— oder —SO<sub>2</sub>—;

25 R<sup>7</sup> Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder eine Aminogruppe bedeuten.

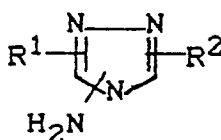
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Amino-1,2,4-triazol in einem wäßrigen Nachbehandlungsbad in einer Menge von 0,5—50 g pro Liter enthalten ist.

## Revendications

30

1. Procédé de stabilisation d'une image argentique produite par photographie, par traitement de l'image argentique finie avec un bain de post-traitement, caractérisé en ce que le bain de post-traitement contient un amino-1,2,4-triazole.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'amino-1,2,4-triazole répond à la formule I

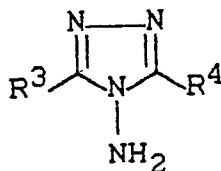


I

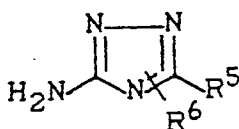
lans laquelle

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> sont identiques ou différents et représentent H, —NH<sub>2</sub>, un groupe alkyle, alcényle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfonyl, sulfamoyle, acyle, —SH, ou un groupe hétérocyclique.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'amino-1,2,4-triazole répond à l'une des formules II et III suivantes



II



III

où

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> sont identiques ou différents et représentent H, —NH<sub>2</sub>, un groupe alkyle, aryle ou alkylthio;

R<sup>5</sup> est un reste tel que R<sup>4</sup> ou —SH,

# EP 0 242 768 B1

R<sup>6</sup> représente H, un groupe alkyle, aryle ou —X—R<sup>7</sup>;

X représente —CO—, —CS— ou —SO<sub>2</sub>—;

R<sup>7</sup> est un groupe alkyle, alcényle, cycloalkyle, aryle ou un groupe amino.

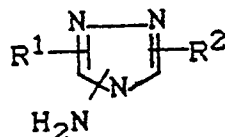
4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'amino-1,2,4-triazole est  
5 présent dans un bain aqueux de post-traitement en une quantité de 0,5 à 50 g par litre.

## Claims

1. A process for stabilizing a photographically produced silver image by treatment of the silver image  
10 with an aftertreatment bath, characterized in that the aftertreatment bath contains an amino-1,2,4-triazole.

2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the amino-1,2,4-triazole corresponds to formula

15



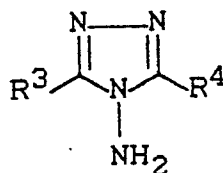
I

20 in which

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> may be the same or different and represent H, —NH<sub>2</sub>, alkyl, alkenyl, cycloalkyl, aryl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfonyl, sulfamoyl, acyl, —SH or a heterocyclic group.

3. A process as claimed in claim 1, characterized in that the amino-1,2,4-triazole corresponds to one of  
25 the following formulae II and III

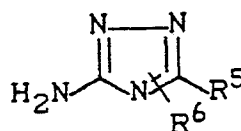
25



II

30

35



III

40

in which

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> may be the same or different and represent H, —NH<sub>2</sub>, alkyl, aryl or alkylthio;

R<sup>5</sup> has the same meaning as R<sup>4</sup> or is —SH,

R<sup>6</sup> represents H, alkyl, aryl or —X—R<sup>7</sup>;

45 X represents —CO—, —CS— or —SO<sub>2</sub>—;

R<sup>7</sup> represents alkyl, alkenyl, cycloalkyl, aryl or an amino group.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the amino-1,2,4-triazole is present  
50 in an aqueous aftertreatment bath in a quantity of 0.5 to 50 p per liter.

50

55

60

65