

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **88115431.4**

⑤① Int. Cl. 4: **G03C 5/26 , G03C 5/38 ,
G03C 7/30**

⑱ Anmeldetag: **21.09.88**

③① Priorität: **02.10.87 DE 3733291**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.04.89 Patentblatt 89/14

⑥④ 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)
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)

⑤④ **Stabilisierung eines fotografisch hergestellten Silberbildes.**

⑤⑦ Fotografisch hergestellte Schwarzweißbilder (Silberbilder) werden gegen die nachträgliche Zerstörung des Bildsilbers, insbesondere gegen das Auftreten von Verfärbungen stabilisiert, indem die fertigen Silberbilder mit einem wässrigen Nachbehandlungsbad, das Aminotetrazol oder ein Mercaptotetrahydrotriazin enthält, behandelt werden.

EP 0 309 873 A1

Stabilisierung eines fotografisch hergestellten Silberbildes

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von fotografischen Silberbildern durch Behandlung 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.

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.

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

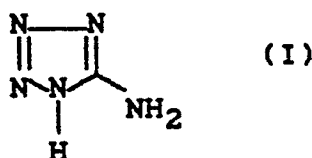
Erwähnt seien nichtcyclische oder cyclische Thiosemicarbazide (DE-A-20 00 622), heterocyclische Mercapto- oder Thionverbindungen aus der Reihe der Tetrahydropyrimidine, Thiazine oder Tetrazine (DE-A-20 13 423), organische und anorganische Rhodanide (DE-A-22 18 387) und Isothioharnstoffe (US-A-4 500 632). Diese Substanzen befriedigen jedoch die Ansprüche der Praxis nicht, 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.

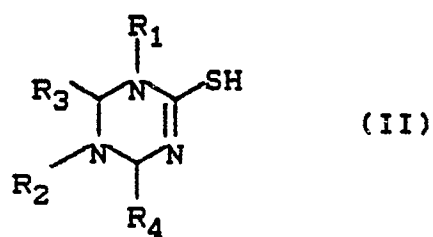
Für eine ausreichende Stabilisierung müssen hierbei jedoch relativ hohe Konzentrationen von 0,5 g/m² eingesetzt werden. Die Verträglichkeit des Polyvinylimidazols selbst mit Silberhalogenidemulsionen, mit Netzmitteln, Stabilisatoren, Entwicklern, sowie Hilfsentwicklern ist äußerst kritisch. Hohe Konzentrationen in der Schutzschicht führen darüberhinaus zu einem Glanzverlust.

Es wurde nun ein Verfahren zur Stabilisierung fotografisch hergestellter Silberbilder gefunden, das die obengenannten Nachteile ausschließt, wobei ein Nachbehandlungsbad verwendet wird, das als stabilisierende Verbindung Aminotetrazol oder ein Mercaptotetrahydrotriazin in bestimmter Menge enthält.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Stabilisierung eines fotografisch hergestellten Silberbildes durch Behandlung des fertigen Silberbildes mit einem Nachbehandlungsbad, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Nachbehandlungsbad Aminotetrazol der Formel I



oder ein Mercaptotetrahydrotriazin der Formel II



10 worin

R₁, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, gesättigte oder ungesättigte, gegebenenfalls z.B. durch Phenyl substituierte aliphatische Gruppen mit bis zu 6 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Allyl, Benzyl oder Phenylethyl, oder Arylgruppen insbesondere Phenyl; und

15 R₂ Wasserstoff, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Gruppen mit bis zu 6 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, Butyl oder Allyl, wobei die aliphatischen Gruppen mit Hydroxy, Alkoxy, Amino, Halogen oder Phenyl substituiert sein können, wie Hydroxymethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Methoxyethyl, 2-Aminoethyl, 3-Dimethylaminopropyl, 2-Chlorethyl, 3-Chlorpropyl oder Benzyl oder Arylgruppen, insbesondere Phenyl bedeuten, in einer Konzentration von 1,5 bis 4 Gew.-% enthält.

20 Geeignete Beispiele außer der Verbindung I sind:

25

30

35

40

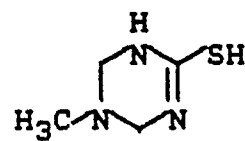
45

50

55

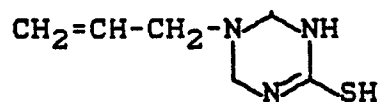
5

1



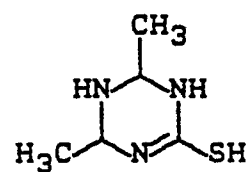
10

2



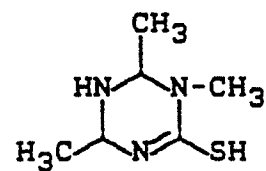
15

3



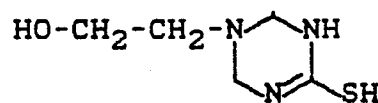
20

4



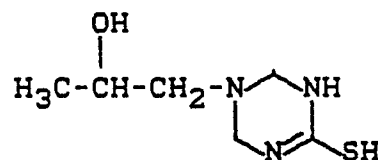
25

5



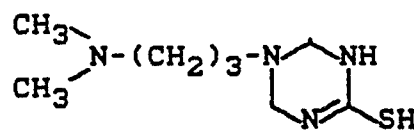
30

6



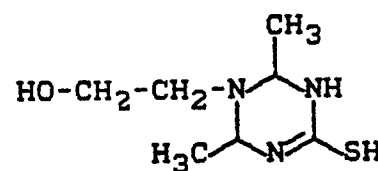
35

7



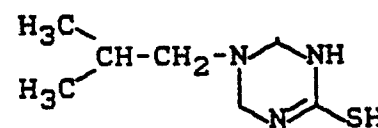
40

8



50

9



55

Das erfindungsgemäß verwendete Aminotetrazol ist bekannt. Die Herstellung der Mercaptotetrahydro-

triazine ist in US-A-3 712 818 beschrieben.

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 Lösungen in organischen Lösungsmitteln oder in Lösungsmittelgemischen aus Wasser und organischen Lösungsmitteln, wie aliphatischen Alkoholen, Dimethylformamid oder ähnlichen, verwendet werden. Zur Löslichkeitsverbesserung wäßriger Lösungen kann der pH-Wert der Lösung angehoben oder erniedrigt werden, z. B. mit KOH oder mit H_2SO_4 .

Das erfindungsgemäße Verfahren ist in breitester Weise für fotografische Silberbilder anwendbar, unabhängig von der speziellen Art ihrer Herstellung. So können z.B. Silberbilder, die nach konventionellen Verfahren durch 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 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 Aufzeichnungsmaterials erhalten worden sind, wobei das Verarbeitungsverfahren im Anschluß an den Entwicklungsschritt eine stabilisierende Behandlungsstufe umfassen kann, bei der das nicht belichtete Silberhalogenid vollständig oder teilweise entfernt oder in eine nichtlichtempfindliche Form umgewandelt wird.

Eine solche stabilisierende Behandlungsstufe kann beispielsweise darin bestehen, daß das entwickelte fotografische Aufzeichnungsmaterial, das bereits das Silberbild, aber daneben noch restliches Silberhalogenid enthält, einer üblichen Fixierbehandlung z.B. in einem Verarbeitungsbad, das ein Alkalithiosulfat oder Ammoniumthiosulfat enthält, unterworfen wird, wobei das Silberhalogenid als lösliches Silberkomplexsalz aus dem Aufzeichnungsmaterial herausgelöst wird. Auf diese Weise wird ein "stabiles" Silberbild erzeugt, dessen Stabilität 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.

Das erfindungsgemäße Stabilisierverfahren ist zu unterscheiden von der erwähnten stabilisierenden Behandlungsstufe. 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 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 Silbersalzdifusionsverfahren hergestellt worden ist. Ein solches Silberbild kann in einer separaten Bildempfangsschicht erzeugt worden sein, die gegebenenfalls Silberfällungskeime aber kein Silberhalogenid enthält.

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

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

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 Silberhalogenidemulsionsschicht enthält und nach einem beliebigen Schwarzweiß-Entwicklungsverfahren entwickelt wird.

Die in dem 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 $0,2\ \mu m$ 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 nicht-lichtempfindliche 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.

Die dem erfindungsgemäßen Stabilisierverfahren 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 in 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.

Obwohl das erfindungsgemäße Stabilisierverfahren zu jedem beliebigen Zeitpunkt nach der Entwicklung und Erzeugung des Silberbildes angewendet werden kann, entfaltet es 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. Vielmehr wird das erfindungsgemäße Stabilisierbad als Nachbehandlungs- oder Schlußbad verwendet.

Beispiel

Verschiedene Proben eines belichteten, entwickelten, fixierten und gut gewässerten fotografischen Schwarz-Weiß-Materials, zweckmäßigerweise "Stufenkeile", wurden nach dem Wässern 3 min in einer Lösung einer der in der folgenden Tabelle angegebenen Verbindungen gebadet und getrocknet. Die nachbehandelten getrockneten Schwarz-Weiß-Materialien wurden bei einer eingestellten relativen Luftfeuchtigkeit von 84 % einer sehr verdünnten Wasserstoffperoxid-Atmosphäre ausgesetzt. Diese Wasserstoffperoxid-Atmosphäre wurde 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 % wurde durch eine gesättigte KBr-Lösung eingestellt. Die belichteten und verarbeiteten Papierstreifen wurden senkrecht in ein rechteckiges Glasgefäß von etwa 20 l eingehängt. Das Glasgefäß befand sich in einem temperierten Wasserbad zur Einstellung der Temperatur von 22-24 °C im Innern des Gefäßes. Es wurde mit einer opaken Glasplatte verschlossen. Die zu untersuchenden Proben wurden durch diese Glasplatte von einer fluoreszierenden Lampe (Xenonlampe 22 Watt) in einem Abstand von ca. 20 cm bestrahlt. Auf den Boden des Glasgefäßes wurden gleichmäßig etwa 50 g Percarbonat gegeben. Die getrockneten Prüflinge wurden in jedem Test solange in dem Glasgefäß belassen, bis mindestens einer von ihnen schwer angegriffen worden war, wobei folgender Bewertungsmaßstab zugrundegelegt wurde:

kein Angriff: Keine erkennbaren Verfärbungen
geringer Angriff: geringe Verfärbungen überwiegend bei niedriger Dichte
mäßiger Angriff: Mäßige Verfärbungen bei niedriger oder hoher Dichte
schwerer Angriff: Starke Verfärbungen bei niedriger und hoher Dichte bis zur Ausbleichung

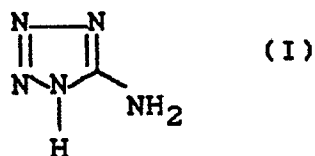
In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse und Effekte der einzelnen Verbindungen zusammengefaßt.

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 raschend gefunden, daß die beanspruchten Verbindungen eine ausgezeichnete Wirkung haben.

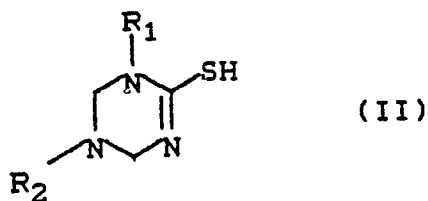
Verbindung und Konzentration		Testdauer in Wochen	Silberbildverfärbungen
1	1%ig	3	stark bei niedrigen Dichten
	2%ig	6	gering " " "
	3%ig	12	keine
	5%ig	12	gering " " "
2	1%ig	3	mäßig " " "
	2%ig	9	keine
	3%ig	9	gering " " "

Ansprüche

Verfahren zur Stabilisierung eines fotografisch hergestellten Silberbildes durch Behandlung des fertigen Silberbildes mit einem Nachbehandlungsbad, dadurch gekennzeichnet, daß das Nachbehandlungsbad Aminotetrazol der Formel I



oder ein Mercaptotetrahydrotriazin der Formel II



worin

R₁, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, gesättigte oder ungesättigte, gegebenenfalls substituierte aliphatische Gruppen mit bis zu 6 C-Atomen oder Arylgruppen und R₂ Wasserstoff oder gesättigte oder ungesättigte aliphatische Gruppen mit bis zu 6 C-Atomen, die mit Hydroxy, Alkoxy, Amino, Halogen oder Phenyl substituiert sein können oder Arylgruppen bedeuten, in einer Konzentration von 1,5 bis 4 Gew.-% enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 5431

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X,D	DE-A-1 772 734 (AGFA-GEVAERT) * Formel, (1)-(9); Ansprüche * & US-A-3 712 818 ---	1	G 03 C 5/26 G 03 C 5/38 G 03 C 7/30
P,X	EP-A-0 242 768 (AGFA-GEVAERT) * Seite 17, Formel (V-5); Seite 18, Zeilen 23,24; Anspruch 1 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			G 03 C 5/00 G 03 C 7/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24-11-1988	Prüfer MAGRIZOS S.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			