

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 321 839**  
**A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88120873.0

51 Int. Cl. 4: **G03C 7/42**

22 Anmeldetag: 14.12.88

30 Priorität: 23.12.87 DE 3743783

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
28.06.89 Patentblatt 89/2684 Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG****D-5090 Leverkusen 1(DE)**

72 Erfinder: **Bergthaller, Peter, Dr.**  
**Leuchter Gemark 5A**  
**D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)**  
Erfinder: **Häseler, Helmut**  
**Fichtestrasse 80**  
**D-5090 Leverkusen 1(DE)**  
Erfinder: **Meckl, Heinz, Dr.**  
**Am Katterbach 54**  
**D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)**

54 **Bleichbäder mit bleichbeschleunigenden Substanzen.**

57 Bleich- und Bleichfixierbäder, die ein Eisen-III-ionenkomplexsalz als Bleichmittel und zusätzlich eine 5- bis 7-gliedrige heterocyclische, wenigstens ein N- und wenigstens ein weiteres Heteroatom aus der Reihe O, N, S enthaltende Verbindung, die durch  $-S^{\ominus}$  substituiert ist und an einem quartären Ringstickstoffatom eine positive Ladung trägt, derart angeordnet, daß kein tautomerer Ladungsausgleich zu einer neutralen Thionform möglich ist, enthalten, sorgen infolge ausgezeichneter Bleichgeschwindigkeit und gleichzeitig guter Stabilität bei Colormaterialien mit den üblichen Verarbeitungszeiten für gute Bleichung, d.h. bei Colornegativmaterialien für restsilberfreie Schwärzen und bei Colorumkehrmaterialien für geringe Minimaldichten.

**EP 0 321 839 A2**

## Bleichbäder mit bleichbeschleunigenden Substanzen

Die Erfindung betrifft Bleichbäder zur Verarbeitung eines belichteten farbfotografischen lichtempfindlichen Silberhalogenidmaterials, bei dem die Bleichfunktion beschleunigt ist, wodurch die Verarbeitungszeit abgekürzt wird und auch schwerbleichbares Bildsilber vollständig gebleicht werden kann. Bei Umkehrmaterialien werden die Minimaldichten verringert.

Die grundlegenden Stufen der Verarbeitung von lichtempfindlichen Farbmaterialien umfassen allgemein eine Farbentwicklungsstufe und eine Silber-Entfernungsstufe. Bei Umkehrmaterialien kommen noch eine vorgeschaltete Schwarz/Weiß-Entwicklung und eine Zweitbelichtung hinzu.

In der letzten Stufe wird das bei der Entwicklung erzeugte Silber mit einem Bleichmittel oxidiert und mit einem Fixiermittel gelöst.

Die Entfernung des Silbers kann zweistufig mit einem Bleichbad und einem Fixierbad oder einstufig mit einem Bleich-Fixier-Bad durchgeführt werden.

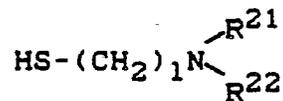
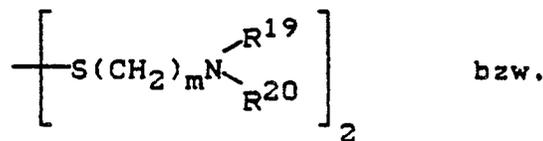
Die Bleichverarbeitung wird überwiegend unter Verwendung eines Eisen(III)-Ionenkomplexsalzes (zum Beispiel Aminopolycarbonsäure-Eisen(III)-Komplexsalz, insbesondere Eisen(III)-ethylendiamintetraacetat-Komplexsalz) durchgeführt. Auch Iodosoverbindungen, Persulfate, Kobalt(III)-Ionenkomplexsalze sowie Cer-IV-Ionenkomplexsalze sind geeignet.

Jedoch weisen Eisen(III)-Ionenkomplexsalze eine vergleichsweise geringe Oxidationskraft auf. Es bestand daher ein Bedürfnis, die Bleichkraft einer Bleichlösung oder Bleich-Fixier-Lösung, die ein Bleichmittel mit geringer Bleichkraft, insbesondere ein Eisen(III)-Ionenkomplexsalz enthält, zu erhöhen.

Um die Bleichkraft einer Bleichlösung oder Bleich-Fixier-Lösung, die ein Eisen(III)-Ionenkomplexsalz wie Eisen(III)-ethylendiamintetraacetat als Bleichmittel enthält, zu erhöhen wurde vorgeschlagen, verschiedene Bleichbeschleuniger dem Verarbeitungsbad zuzusetzen.

Beispiele für solche Bleichbeschleuniger umfassen Thioharnstoffderivate, (JP-OS 8506/70, US-PS 3 706 561), Selenoharnstoffderivate (JP-OS 280/71), Mercaptoverbindungen mit fünfgliedrigem Ring (GB-PS 1 138 842), Thiazolderivate und Thiadiazolderivate (CH-PS 336 257). Außerdem worden 5-Mercaptotetrazole als beschleunigende Mittel für die Entfernung von Silber in einer Bleich-Fixier-Lösung verwendet (GB-PS 1 138 842). Jedoch weisen diese Verbindungen eine schwache beschleunigende Kraft, geringe Löslichkeit oder mangelnde Stabilität in der Verarbeitungslösung auf.

DE-OS 3 518 257 beschreibt die bleichbeschleunigende Wirkung von Verbindungen der Formeln



wobei R<sup>19</sup> bis R<sup>20</sup> Wasserstoff, Alkyl, Acyl oder gemeinsam die restlichen Glieder eines Ringes, m und l eine ganze Zahl 1 bis 3 bedeuten.

Auch diese Verbindungen zeigen nur eine mäßige bleichbeschleunigende Wirkung und sind für Color-Umkehrmaterialien, insbesondere für Color-Umkehrpapier wenig geeignet.

Bei der Colorumkehrpapier-Verarbeitung werden nach der Erstentwicklung, der Zweitbelichtung und der Farbentwicklung zur Silberentfernung aus dem Papier üblicherweise Bleichfixierbäder auf Basis Eisen-III-EDTA benutzt. Im Gegensatz zur Colornegativpapier-Verarbeitung sind hierbei Zusätze von Bleichbeschleunigern zum Bleichfixierbad erforderlich, um das Bleichen ausreichend schnell und vollständig zu bewirken. Dazu werden Verbindungen wie 3-Mercapto-1,2,4-triazol oder 5-Amino-2-mercapto-1,3,4-triadiazol mit Erfolg benutzt.

Aber auch bei Colornegativpapier hat sich der Einsatz von Bleichbeschleunigern im Bleichfixierbad als zweckmäßig erwiesen. Bei unzureichendem Bleichen verbleiben Restsilbermengen in den Materialien, was bei dem meist IR-gesteuerten Schneidegerät zu Fehlinformationen führen kann, durch die der Bildstreifen nicht zwischen den Bildern sondern mitten durch die Bilder geschnitten wird.

Benutzt man statt eines Bleichfixierbades zwei getrennte Bäder, nämlich Bleichbad und Fixierbad, was wegen der leichteren Rückgewinnungsmöglichkeit des gelösten Silbers vorteilhaft sein kann, lassen sich diese Bleichbeschleuniger nicht benutzen, weil sie im Bleichbad keine ausreichende, beschleunigende Wirkung mehr haben, und weil sie teilweise nicht ausreichend löslich sind oder Sedimente verursachen.

5 Ohne Bleichbeschleuniger zeigen die unzureichend gebleichten Photopapiere in den dunklen Bildpartien erhebliche Restsilbergehalte, die auch durch eine längere Badverweilzeit nicht wesentlich verringert werden können.

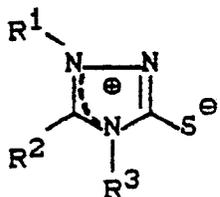
Bei der Colorumkehrpapier-Verarbeitung ist üblicherweise in den Verarbeitungsmaschinen die Zahl der Chemikalien- und Wassertanks begrenzt. Bei getrenntem Bleichen und Fixieren erhöht sich die erforderliche Tankzahl ohnehin um 2, ein zusätzliches Conditionierbad, wie es beim Umkehrfilm gebräuchlich ist, weil sich das üblicherweise verwendete Conditioniermittel Thioglyzerin im Bleichbad sehr schnell zersetzt, würde sie um 3 Tanks erhöhen. Das ist in vielen Fällen ohne kostspielige Maschinenumbauten nicht möglich. Um die Zahl der Tanks möglichst gering zu halten, ist man deshalb bestrebt, ein zusätzliches Conditionierbad zu vermeiden.

15 Es besteht deshalb Interesse an Zusätzen zu Bleichbädern, die so stark bleichbeschleunigend wirken, daß innerhalb der üblichen Bleichzeiten (1 bis 5 min) auf den Colorumkehrpapieren reine Weißen entstehen, und die zudem ausreichend beständig in den üblichen Eisen-III-EDTA-Bleichbädern sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Bleich- bzw. Bleichfixierbädern, vorzugsweise Bleichbädern, die stabil sind und eine ausgezeichnete Bleichgeschwindigkeit aufweisen und kein Sediment bilden. Sie sollen bei Umkehrmaterialien bei den üblichen Verarbeitungszeiten für niedrige Minimaldichten und bei Colornegativpapieren für vollständige Bleichung des Restsilbers in den Schwärzen sorgen. Dabei sollen andere photographische Eigenschaften nicht verschlechtert werden.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man Bleich- oder Bleichfixierbädern, die ein Eisen(III)-Ionenkomplexsalz als Bleichmittel enthalten, eine 5- bis 7-gliedrige heterocyclische, wenigstens ein N- und wenigstens ein weiteres Heteroatom aus der Reihe O, N, S enthaltende Verbindung, die durch  $-S^{\ominus}$  substituiert ist und an einem quartären Ringstickstoffatom eine positive Ladung trägt, derart angeordnet, daß ein tautomere Ladungsausgleich zu einer neutralen Thionform nicht möglich ist, zusetzt.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I



I

in der

R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend,

40 R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Dialkylamino, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend,

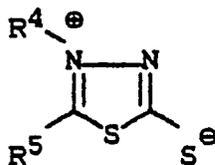
R<sup>3</sup> Amino, Acylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Dialkylamino, Sulfonamido, Sulfamoylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend,

45 bedeuten, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bzw. R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können.

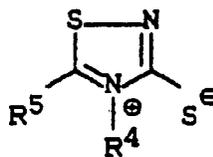
Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formeln II und III,

50

55



II



III

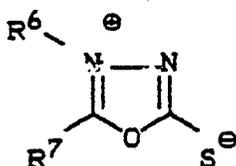
in denen

R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

R<sup>5</sup> Wasserstoff, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

bedeuten, wobei R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können;

sowie der Formel IV



IV

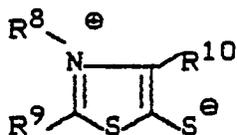
in der

R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

R<sup>7</sup> Wasserstoff, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

bedeuten, wobei R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können;

der Formel V



V

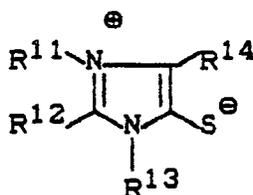
in der

R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> Alkyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

R<sup>3</sup> und R<sup>10</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> Alkenyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

bedeuten, wobei R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> bzw. R<sup>8</sup> und R<sup>10</sup> gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können,

der Formel VI



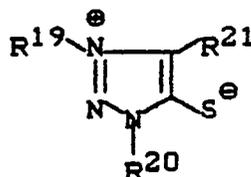
VI

in der

R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> Alkyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend

R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> Alkenyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,  
 5 bedeuten, wobei R<sup>11</sup> und R<sup>14</sup> bzw. R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> bzw. R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können, und der Formel

10



VII

15

in der

R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl,

20 R<sup>21</sup> Wasserstoff und Methyl bedeuten.

Sulfonamido steht für Verbindungen der allgemeinen Formel R<sup>15</sup>-SO<sub>2</sub>-NH-, wobei R<sup>15</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl oder Heteroaryl bedeutet.

Sulfamoylamino steht für Verbindungen der allgemeinen Formel R<sup>16</sup>R<sup>17</sup>N-SO<sub>2</sub>-NH-, wobei R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl oder Heteroaryl  
 25 bedeuten.

Acylamino steht für Verbindungen der allgemeinen Formel R<sup>18</sup>-CO-NH-, wobei R<sup>18</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl oder Heteroaryl bedeutet.

Heteroaryl steht im allgemeinen für einen fünf- oder sechsgliedrigen gegebenenfalls benzokondensierten heteroaromatischen Ring, der 1 bis 3 Heteroatome aus der Reihe N, O und S enthält.

30 Unter hydrophilierender Gruppe werden folgende Strukturen verstanden: COOH, SO<sub>3</sub>H, PO(OH)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OH, -(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2-20</sub>-OH.

Im folgenden sind geeignete Verbindungen dargestellt.

35

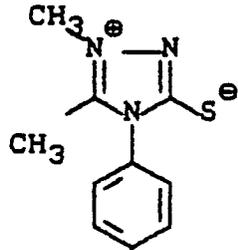
40

45

50

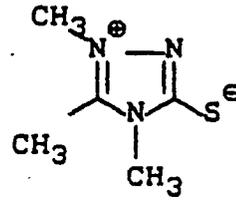
55

5



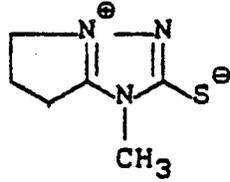
B 1

10

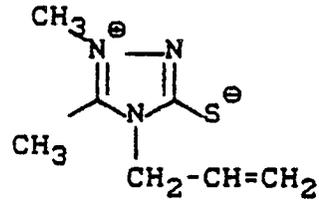


B 2

15

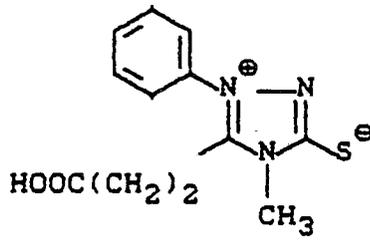


B 3



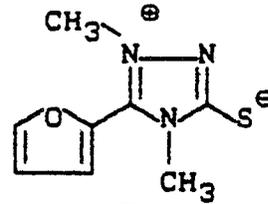
B 4

20



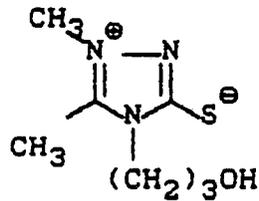
B 5

25



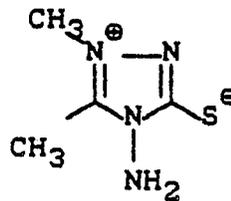
B 6

30



B 7

35



B 8

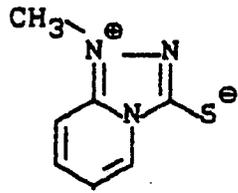
40

45

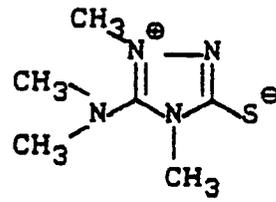
50

55

5

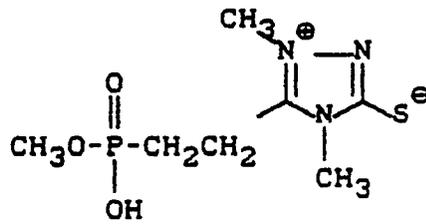


B 9

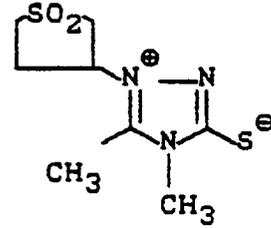


B 10

10

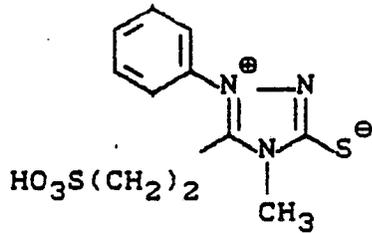


B 11

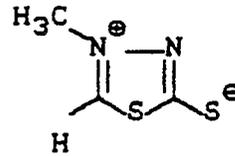


B 12

20



B 13

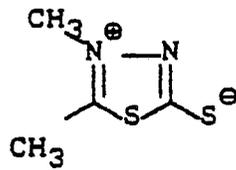


B 14

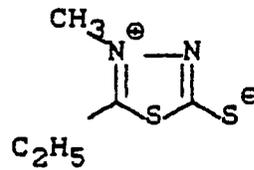
25

30

35



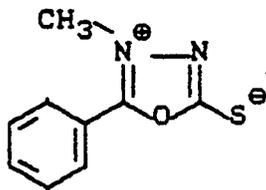
B 15



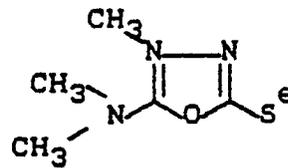
B 16

40

45



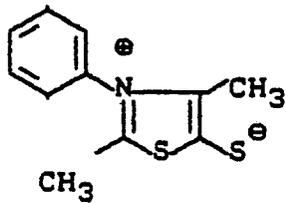
B 17



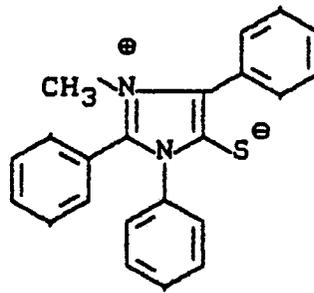
B 18

50

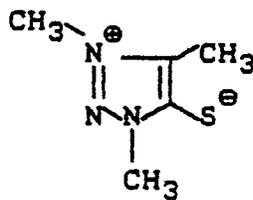
55



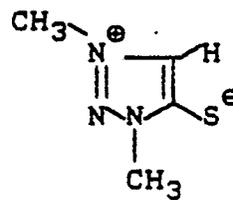
B 19



B 20



B 21



B 22

Triazoliumthiolate gemäß Formel I sind aus US 4 631 253 bekannt und die gängigen Darstellungsmethoden sind dort beschrieben. Beispiele für Thiadiazoliumthiolate gemäß den Formeln II und III und deren Darstellung sind aus Grashey, Baumann und Lubos, Tetrahedron Letters 1968, 5881 und Kier, Scott, J. Heterocycl. Chem. 5, 277, (1968) zu entnehmen. Die Oxadiazoliumthiolate gemäß der Formeln IV sind von McCarthy, Ollis und Ramsden in J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1974, 627 beschrieben. Thiazoliumthiolate der Formel V und Imidazoliumthiolate der Formel VI sind durch Huisgen et al in THL 1967, 1809 - 14 veröffentlicht.

Beispiele für Triazoliumthiolate gemäß Formel VII sind in Begtrup, Tetrahedron Letters 19, S. 1578 (1971) zu finden.

Die Menge der erfindungsgemäßen Verbindung in den Bleich- und Bleichfixierbädern variiert je nach der Art der Verarbeitungslösung, der Art des zu verarbeitenden photographischen Materials, der Verarbeitungstemperatur, der zur Durchführung der gewünschten Verarbeitung benötigten Zeit, usw. Jedoch ist eine Menge von  $1 \times 10^{-5}$  bis 1 Mol pro Liter Bleich- bzw. Bleichfixierbad geeignet, wobei  $1 \times 10^{-3}$  bis  $1 \times 10^{-1}$  Mol bevorzugt sind. Im allgemeinen wird der jeweils beste Bereich durch einfache Vorversuche bestimmt. Die erfindungsgemäß zu verwendende Verbindung kann dem Bleich- oder Bleichfixierbad direkt zugesetzt oder durch ein vorgeschaltetes Conditionierbad eingebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Bleichbäder können auch bei Schnellverarbeitungsprozessen mit Entwicklungszeiten unter 60 Sekunden verwendet werden, wobei die dort eingesetzten farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien chloridreiche Silberhalogenidemulsionsschichten aufweisen (mindestens 80 Mol% AgCl).

Als Eisen(III)-ionenkomplexsalze eignen sich Komplexe von Eisen(III)-ionen und einem chelatbildenden Mittel wie einer Aminopolycarbonsäure, einer Aminopolyphosphonsäure oder einem Salz davon, insbesondere einem Alkalimetallsalz oder Ammoniumsalz.

Typische Beispiele chelatbildender Mittel sind Ethylendiamintetraessigsäure; Dinatriumethylendiamintetraacetat; Diammoniumethylendiamintetraacetat; Tetra(trimethylammonium)-ethylendiamintetraacetat; Tetra-kaliumethylendiamintetraacetat; Tetranatriumethylendiamintetraacetat; Trinatriumethylendiamintetraacetat; Diethylentriaminpentaessigsäure; Pentanatriumdiethylentriaminpentaacetat; Ethylendiamin-N-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N',N'-triessigsäure; Trinatrium ethylendiamin-N-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N',N'-triacetat; Triammoniumethylendiamin-N-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N',N'-triacetat; Propylendiamintetraessigsäure; Dinatriumpropylendiamintetraacetat; Nitrilotriessigsäure; Trinatriumnitrilotriacetat; Cyclohexandiamintetraessigsäure; Dinatriumcyclohexandiamintetraacetat; Nitrilotriessigsäure; Trinatriumnitrilotriacetat; Cyclohexandiamintetraessigsäure; Dinatriumcyclohexandiamintetraacetat; Iminodiessigsäure; Dihydroxyethylglycin; Ethylether-diamintetraessigsäure; Glykoletherdiamintetraessigsäure; Ethylendiamintetrapropionsäure; Phenylendiamintetraessigsäure; 1,3-Diaminopropanol-N,N,N',N'-tetramethylenphosphonsäure; Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetramethylenphosphonsäure; 1,3-Propylendiamin-N,N,N',N'-tetramethylenphosphonsäure, usw.

Das Eisen(III)-ionenkomplexsalz kann in der Form des Komplexsalzes verwendet oder in situ in dem

Bleich- oder Bleichfixierbad hergestellt werden. Geeignete Kationen sind Alkalikationen und Ammonium; letzteres ist bevorzugt.

Die erfindungsgemäße Bleichlösung kann rehalogenierende Mittel wie Bromide (z.B. Kaliumbromid, Natriumbromid, Ammoniumbromid, usw.), Chloride (z.B. Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, usw.) und dergleichen zusätzlich zu den Bleichmitteln enthalten. Darüber hinaus können Zusätze, die eine pH-Pufferwirkung haben, wie anorganische Säuren, organische Säuren oder die Salze davon, die zur Verwendung in üblichen Bleichlösungen bekannt sind (z.B. Borsäure, Borax, Natriummetaborat, Essigsäure, Natriumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Phosphorige-Säure, Phosphorsäure, Natriumphosphat, Zitronensäure, Natriumzitat, Weinsäure, usw.) zugesetzt werden.

Der pH-Wert der Bleichlösung beträgt vorzugsweise 3,0 bis 8,0, insbesondere 4,0 bis 7,0.

Bei Verwendung in einem Bleich-Fixier-Bad können übliche Fixiermittel, d.h. wasserlösliche, Silberhalogenid auflösende Mittel, wie Thiosulfat (z.B. Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Ammoniumnatriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat, usw.); Thiocyanate (z.B. Natriumthiocyanat; Ammoniumthiocyanat; Kaliumthiocyanat, usw.); Thioetherverbindungen (z.B. Ethylenbisthioglykolsäure, 3,6-Dithia-1,8-octandiol, usw.); und Thioharnstoffe allein oder in einer Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden. Zusätzlich können spezielle Bleich-Fixier-Mittel, die eine Kombination eines Fixiermittels und eine große Menge einer Halogenidverbindung wie Kaliumjodid enthalten, ebenfalls verwendet werden.

In der Bleich-Fixier-Zusammensetzung ist das Eisen(III)-ionenkomplexsalz üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 1 Mol/l vorhanden. Die Menge des Fixiermittels beträgt im allgemeinen 0,2 bis 4 Mol pro Liter der Bleich-Fixier-Lösung.

Bleich-Fixier-Lösungen können darüber hinaus konservierende Mittel wie Sulfite (z.B. Natriumsulfit, Kaliumsulfit, Ammoniumsulfit, usw.), Hydroxylamin, Hydrazin, Aldehyd-Bisulfit-Addukte (z.B. Acetaldehydnatriumbisulfitaddukt), usw. enthalten. Darüber hinaus können verschiedene optische Aufheller, Entschäumungsmittel, oberflächenaktive Mittel, organische Lösungsmittel (z.B. Methanol) und bekannte Bleich-Fixier-Beschleunigungsmittel, z.B. Polyaminverbindungen. (US-PS 3 578 457), Thioharnstoffe (US-PS 3 617 283), Iodide (DE-PS 1 127 715), Polyethylenoxide (DE-PS 966 410), Stickstoff enthaltende heterocyclische Verbindungen (DE-PS 1 290 812) und andere Thioharnstoffe verwendet werden. Der pH-Wert der Bleich-Fixier-Lösung liegt bei der Verwendung gewöhnlich bei 4,0 bis 9,0, besonders bevorzugt bei 5,0 bis 8,0.

30

Beispiel

35 Versuch 1

Ein Colornegativpapier mit einer Silberchloridbromidemulsion (80% AgBr und 20% AgCl) wird hinter einem Stufenkeil belichtet und wie folgt verarbeitet:

40

45

Farbentwickler	210 sec. 33 ° C
Wässerung	20 sec. 20 ° C
Abstreifen des Wassers von der Oberfläche der Bilder	
Bleichbad	50 sec. 20 ° C
Wässerung	60 sec. 20 ° C
Fixierbad	60 sec. 20 ° C
Wässerung	120 sec. 20 ° C
Trocknen	

50

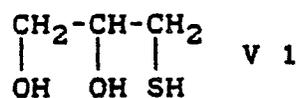
Restsilberbestimmung

Die abgebildeten Stufenkeile werden mit einem Infrarot-Silberdetector PM 8030 der Fa. Photo-Matic, Denmark untersucht. In der nachfolgenden Tabelle ist angegeben, ob nach Verwendung des frisch angesetzten Bleichbades noch Restsilber in den Bildschwärzen vorhanden ist. Eine Prüfung der Beständigkeit des Bleichbades erfolgte nach 4 und 15 Tagen Standzeit bei 33 ° C. Außerdem wurde nach 15 Tagen Standzeit die Sedimentbildung begutachtet, die vor allem im Gebrauchszustand eines Bleichbades, welches Silberionen enthält, auftreten kann.

Versuch 2

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei dem Bleichbad als Vergleichssubstanz 2,2 g Thioglyzerin/l zugesetzt werden.

5

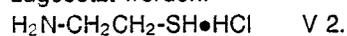


10

Versuch 3

Versuch 1 wird wiederholt, wobei dem Bleichbad als Vergleichssubstanz 2,3 g/l der Verbindung V 2 zugesetzt werden.

15

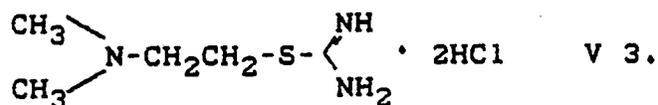


20

Versuch 4

Versuch 1 wird wiederholt, wobei dem Bleichbad als Vergleichssubstanz 3,7 g/l der Verbindung V 3 zugesetzt werden.

25

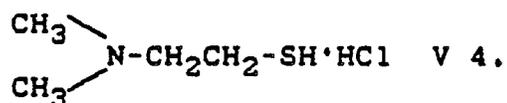


30

Versuch 5

Versuch 1 wird wiederholt, wobei dem Bleichbad als Vergleichssubstanz 3,0 g/l der Verbindung V 4 zugesetzt werden.

35



40

Versuch 6

45

Versuch 1 wird wiederholt, wobei dem Bleichbad 2,9 g/l der erfindungsgemäßen Verbindung B 2 zugesetzt werden.

50

55

Zusammensetzung der fotografischen Bäder der Versuche  
1-6

---

5

Farbentwickler: Wasser 800 ml  
 Diethylenglykol 20 ml  
 Benzylalkohol 12 ml  
 Natriumsulfit, sicc. 1,5 g  
 Hydroxylaminsulfat 3,0 g  
 Kaliumbromid 0,6 g  
 Nitrolotriessigsäure,  
 Trinatriumsalz 3,0 g

20

4-(N-Ethyl-N-2-methan-  
 sulfonylaminoethyl)- 4,5 g

25

2-methylphenylendiamin-  
 sesquisulfat-monohydrat  
 (= CD 3)

30

Kaliumcarbonat 30,0 g

mit Wasser auffüllen auf 1 Liter;  
 pH-Wert: 10,2

35

Bleichbad:

Wasser 700 ml  
 NH<sub>4</sub>-Fe-EDTA 65 g  
 EDTA 10 g  
 NH<sub>4</sub>Br 100 g

40

mit Essigsäure auf pH 6,0 einstellen,  
 Auffüllen mit Wasser auf 1 Liter

45

Fixierbad: Ammoniumthiosulfat 100 g

50

Na-sulfit, sicc. 10 g  
 Na-disulfit 3 g

mit Wasser auffüllen auf 1 Liter.

55

Tabelle

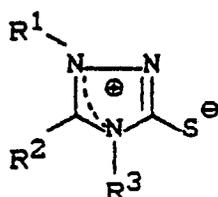
Versuch	Zusatz zum Bleichbad	Restsilber nach Anwendung eines frischangesetzten Bleichbades	Restsilber nach Anwendung eines Bleichbades nach 4 Tagen Standzeit bei 33 ° C	Restsilber nach Anwendung eines Bleichbades nach 15 Tagen Standzeit bei 33 ° C	Sedimentbildung im Bleichbad nach 15 Tagen Standzeit bei 33 ° C
1	Vergleich	ja	ja	ja	nein
2	Vergleich	nein	ja	ja	ja
3	Vergleich	ja	ja	ja	ja
4	Vergleich	ja	ja	ja	ja
5	Vergleich	ja	ja	ja	nein
6	erfindungsgemäß	nein	nein	nein	nein

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß nur die erfindungsgemäße Verbindung B 2 eine gute Beständigkeit im Bleichbad aufweist und außerdem keine Sedimentbildung verursacht.

## 5 Ansprüche

1. Bleich- und Bleichfixierbäder, die ein Eisen III-Ionenkomplexsalz als Bleichmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine 5-bis 7-gliedrige heterocyclische, wenigstens ein N- und wenigstens ein weiteres Heteroatom aus der Reihe O, N, S enthaltende Verbindung, die durch  $-S^{\ominus}$  substituiert ist und an einem quartären Ringstickstoffatom eine positive Ladung trägt, derart angeordnet, daß ein tautomerer Ladungsausgleich zu einer neutralen Thionform nicht möglich ist, enthalten.

2. Bleich- und Bleichfixierbäder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die heterocyclische Verbindung der allgemeinen Formel I



I

entspricht, in der

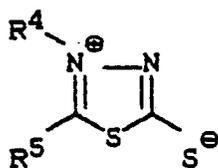
R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Dialkylamino, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

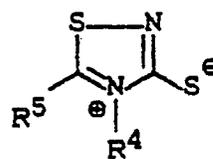
R<sup>3</sup> Amino, Acylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Dialkylamino, Sulfonamido, Sulfamoylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

bedeuten, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bzw. R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können.

3. Bleich- und Bleichfixierbäder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die heterocyclische Verbindung der Formeln II und/oder III



II



III

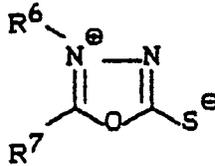
entspricht, in der

R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

R<sup>5</sup> Wasserstoff, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

bedeuten, wobei R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können.

4. Bleich- und Bleichfixierbäder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die heterocyclische Verbindung der Formel IV



IV

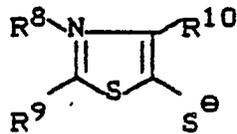
10 entspricht, in der

R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

R<sup>7</sup> Wasserstoff, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl und C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

15 bedeuten, wobei R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können.

5. Bleich- und Bleichfixierbäder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die heterocyclische Verbindung der Formel V



V

25

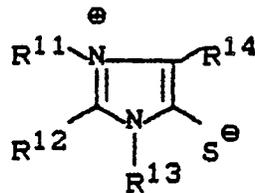
entspricht, in der

R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend

30 bedeuten, wobei R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> bzw. R<sup>8</sup> und R<sup>10</sup> gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können.

6. Bleich- und Bleichfixierbäder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die heterocyclische Verbindung der Formel VI



VI

40

entspricht, in der

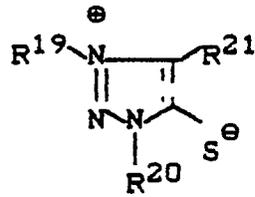
45 R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, Heteroaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

50 bedeuten, wobei R<sup>11</sup> und R<sup>14</sup> bzw. R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> bzw. R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Ringes erforderlichen Gruppen sein können.

7. Bleich- und Bleichfixierbäder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die heterocyclische Verbindung der Formel VII

55



VII

5

entspricht, in der

- 10 R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl  
 R<sup>21</sup> Wasserstoff und Methyl  
 bedeuten.

8. Bleich- und Bleichfixierbäder gemäß Anspruch 1, wobei die zusätzliche Verbindung in einer Menge von 10<sup>-5</sup> bis 1 Mol pro Liter Bleich- bzw. Bleichfixierbad eingesetzt wird.

- 15 9. Bleich- und Bleichfixierbäder gemäß Anspruch 1, wobei das Eisen III-ionenkomplexsalz der Ethylendiamintetraessig-Säure als Bleichmittel verwendet wird.

20

25

30

35

40

45

50

55