

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89115447.8**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 7/42**

22 Anmeldetag: **22.08.89**

30 Priorität: **03.09.88 DE 3830024**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.03.90 Patentblatt 90/11

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

D-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: **Häseler, Helmut**
Fichtestrasse 80

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Meckl, Heinz, Dr.**

Am Katterbach 54

D-5060 Bergisch Gladbach(DE)

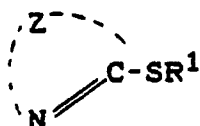
Erfinder: **Tappe, Gustav**

Kurt-Schumacher-Ring 83

D-5090 Leverkusen 1(DE)

54 **Verfahren zur Verarbeitung eines farbfotografischen Materials.**

57 Mit einem Verfahren zur Verarbeitung von bildmäßig belichtetem farbfotografischem Silberhalogenidmaterial, durch Entwickeln, Bleichfixieren, Wässern oder Stabilisieren und Trocknen, wobei die wäßrige Entwicklerlösung benzylalkoholfrei ist, der pH-Wert der Bleichfixierlösung, die ein Eisen-(III)-Ionenkomplexsalz als Bleichmittel enthält, < 7 ist, die Bleichfixierlösung eine Verbindung der allgemeinen Formel I



I

worin

Z die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls weiter substituierten heterocyclischen Rings erforderlichen Atome und

R¹ Wasserstoff, ein Alkaliatom
bedeuten

und einen Kuppler mit einer aktivierten Methylengruppe enthält, bei dem ein Wasserstoff durch Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl ersetzt ist und mit dem Oxydationsprodukt des Farentwicklers unter Bildung farbloser Reaktionsprodukte reagiert, wird eine restsilberfreie Bleichung bei niedriger Regenerierrate des Bleichfixierbades erreicht, ohne daß wasserunlösliche Ausfällungen auftreten.

EP 0 358 037 A2

Verfahren zur Verarbeitung eines farbfotografischen Materials

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung eines belichteten, farbfotografischen, lichtempfindlichen Silberhalogenidmaterials durch Entwickeln, Bleichfixieren, Wässern oder Stabilisieren und Trocknen, wobei unter Verwendung von zu farblosen Reaktionsprodukten kuppelnden Verbindungen in der Bleichfixierlösung die Ausfällung von schwerlöslichen Rückständen vermieden wird.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Entwicklerlösung ist benzylalkoholfrei; der pH-Wert der Bleichfixierlösung, die bestimmte Bleichbeschleuniger enthält, ist < 7 .

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 der Bleich-Fixier-Lösung, die als Bleichmittel ein Eisen-(III)-Ionenkomplexsalz enthält, zu erhöhen.

Um die Bleichkraft einer Bleich-Fixier-Lösung, die ein Eisen-(III)-Ionenkomplexsalz wie Eisen-(III)-ethylendiamin tetraacetat 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).

In EP-A-0 270 217 wird ein Verarbeitungsverfahren beschrieben, bei dem die Entwicklerlösung benzylalkoholfrei ist und der pH-Wert der Bleichfixierlösung, die ein Eisen(III)-Komplexsalz und einen Bleichbeschleuniger enthält, zwischen 3 und 6,8 liegt.

Bei Anwendung dieses Verfahrens bei gleichzeitig niedriger Regenerierquote der Bleichfixierbäder, die aus verfahrenswirtschaftlichen und finanziellen Gründen angestrebt wird, kommt es jedoch zur Ausfällung schwerlöslicher Rückstände. Bei niedriger Regenerierquote enthalten solche Bleichfixierbäder insbesondere bei längeren Arbeitspausen nur noch wenig Sulfid.

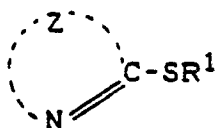
Wird unter diesen Bedingungen Entwickler durch das fotografische Material in das Bleichfixierbad eingeschleppt, so kommt es zur Oxidation der Entwicklersubstanz durch das Bleichmittel. Die hierdurch entstandenen wasserunlöslichen Entwickleroxidaionsprodukte tragen in erheblichem Ausmaß an der Verunreinigung des Bleichfixierbades bei.

Ein weiterer Nachteil des oben beschriebenen Verfahrens ist die lange Bleichfixierdauer von 1 min. 30 sec.

Aufgabe der Erfindung war es nun, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem die schwerlöslichen Ausfällungen vermieden werden.

Eine weitere Aufgabe war die Entwicklung eines Verfahrens, welches eine Bleichfixierzeit von weniger als 1 min. erlaubt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verarbeitung von bildmäßig belichtetem farbfotografischem Silberhalogenidmaterial, welches auf einem Schichtträger mindestens drei lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit, denen ein Blaugrünkuppler, ein Purpurkuppler und ein Gelbkuppler zugeordnet ist, durch Entwickeln, Bleichfixieren, Wässern oder Stabilisieren und Trocknen, wobei die wäßrige Entwicklerlösung benzylalkoholfrei ist, der pH-Wert der Bleichfixierlösung, die ein Eisen-(III)-Komplexsalz enthält, < 7 ist und die Bleichfixierlösung eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



(I)

5

worin

Z die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls weiter substituierten heterocyclischen Rings erforderlichen Atome, und

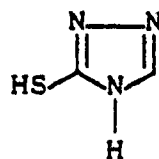
10 R¹ Wasserstoff, ein Alkaliatom

bedeuten, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichfixierlösung einen Kuppler mit einer aktivierten Methylengruppe enthält, bei der ein Wasserstoff durch Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl ersetzt ist und mit dem Oxydationsprodukt des Farentwicklers unter Bildung farbloser Reaktionsprodukte reagiert.

Verbindungen gemäß Formel I sind in DE-PS 1 290 912 beschrieben.

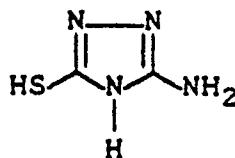
15 Geeignete Verbindungen für das erfindungsgemäße Verfahren sind z.B.

B-1



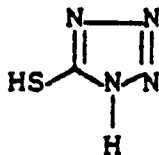
20

B-2



25

B-3



30

35

Als farblos kuppelnde Komponenten können Verbindungen vom Typ der Pyrazolone, Benzoyl- und Acetessigester, Benzoyl- und Acetessigsäureanilide, Cyanacetylverbindungen und Cyanacetamide verwendet werden, bei denen ein Wasserstoffatom der aktivierten Methylengruppe durch Alkyl, Aryl oder Aralkyl ersetzt ist.

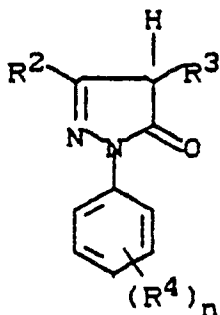
40

Die in Frage kommenden Benzoyl- und Acetessigesterverbindungen werden analog der in Can.J.Chem., 31, S. 1025 (1953), gegebenen Vorschrift hergestellt.

Farblos kuppelnde Pyrazolonderivate sind in DE-AS 1 155 675 beschrieben.

45

Geeignet sind folgende farblos kuppelnde Pyrazolone der allgemeinen Formel II:



50

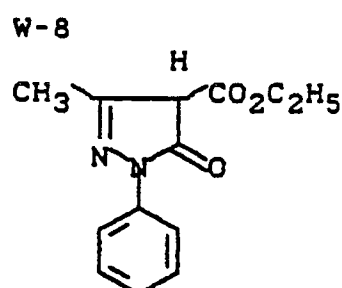
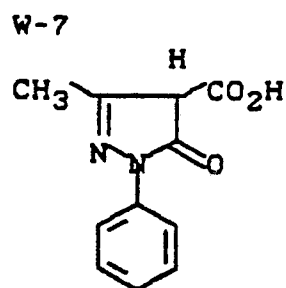
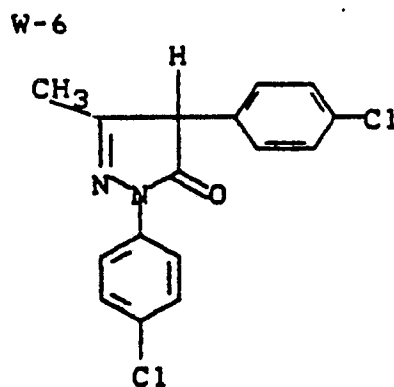
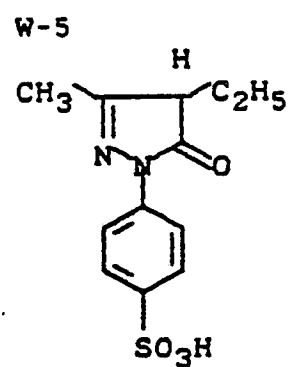
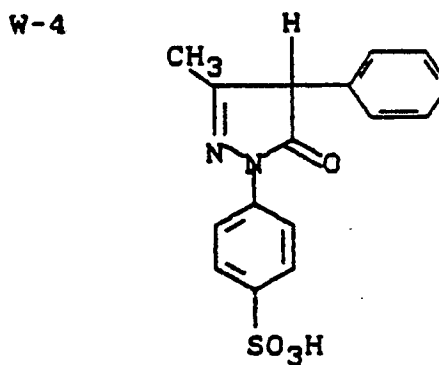
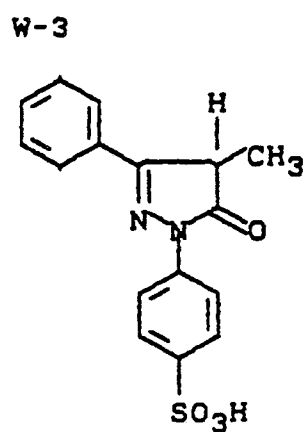
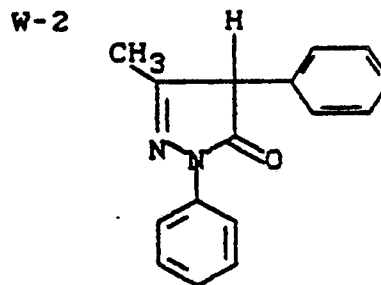
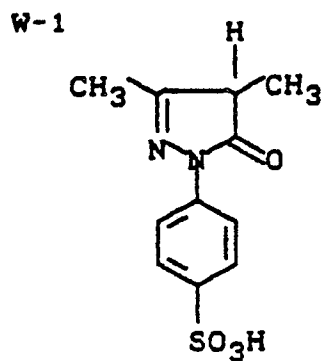
(II)

55

worin bedeuten:

R², R³ Alkyl, Alkoxy, Aryl, Carboxyl, Carboxyalkyl,
 R⁴ Halogen, -CN, -CF₃, Acylamino, Sulfamoyl, Alkylsulfamyl, -SO₃H, Carboxy, Carboxyalkyl
 n 0-3.

Beispielhaft seien folgende bevorzugte Verbindungen genannt:



Der pH-Wert der Bleichfixierlösung beträgt 4,0 - 6,9, vorzugsweise 4,7-6,2.

Die Bleichfixierung ist bevorzugt in einem Zeitraum zwischen 10 und 45 sec abgeschlossen.

Die für die erfindungsgemäße Bleichfixierung geeigneten Temperaturen liegen in einem Bereich von 20 bis 40 °C, vorzugsweise zwischen 33 und 38 °C.

Die Menge der Verbindungen gemäß Formel I in dem Bleichfixierbad 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 0,1-10 g pro Liter Bleichfixierbad geeignet, wobei 0,5 bis 3 g/l bevorzugt sind. Im allgemeinen wird der jeweils beste Bereich durch einfache Vorversuche bestimmt. Die erfindungsgemäß zu verwendende Verbindung kann dem Bleichfixierbad direkt zugesetzt oder durch ein vorgeschaltetes Conditionierbad eingebracht werden.

Die zu farblosen Reaktionsprodukten kuppelnden Verbindungen sind in Konzentrationen von 0,1 bis 30 g/l, vorzugsweise von 1 bis 10 g/l, im Bleichfixierbad enthalten.

Die Regenerierate der Bleichfixierlösung beträgt 50 bis 110 ml pro m² fotografisches Materials.

Als Eisen-(III)-Ionenkomplexsalze eignen sich Komplexe von Eisen-(III)-Ionen und einem chelatbildenden Mittel wie einer Aminopolycarbonsäure 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-(β-hydroxyethyl)-N,N',N'-triessigsäure; Trinatrium ethylendiamin-N-(β-hydroxyethyl)-N,N',N'-triacetat; Triammoniumethylendiamin-N-(β-hydroxyethyl)-N,N',N'-triacetat; Propylendiamintetraessigsäure; Dinatrium-propylendiamintetraacetat; Nitrilotriessigsäure; Trinatriumnitrilotriacetat; Cyclohexandiamintetraessigsäure; Dinatriumcyclohexandiamintetraacetat; Nitrilotriessigsäure; Trinatriumnitrilotriacetat; Cyclohexandiamintetra-essigsäure; Dinatriumcyclohexandiamintetraacetat; Iminodiessigsäure; Dihydroxyethylglycin; Ethylether-di-amin tetraessigsäure; Glykoetherdiamintetraessigsäure; Ethylendiamintetrapropionsäure; Phenylendiaminte-traessigsäure.

Das Eisen(III)-Ionenkomplexsalz kann in der Form des Komplexsalzes verwendet oder in situ in dem Bleichfixierbad hergestellt werden. Geeignete Kationen sind Alkalikationen und Ammonium; letzteres ist bevorzugt.

Die erfindungsgemäße Bleichfixierlösung 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 Bleichfixierlösungen bekannt sind (z.B. Borsäure, Borax, Natriummetaborat, Essig-säure, Natriumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Phosphorige-Säure, Phosphorsäure, Natriumphos-phat, Zitronensäure, Natriumzitat, Weinsäure, usw.) zugesetzt werden.

Bei Verwendung in einem Bleichfixierbad können übliche Fixiermittel, d.h. wasserlösliche, Silberhaloge-nid auflösende Mittel, wie Thiosulfat (z.B. Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Ammoniumnatriumthiosul-fat, Kaliumthiosulfat, usw.); Thiocyanate (z.B. Natriumthiocyanat; Ammoniumthiocyanat; Kaliumthiocyanat, usw.); Thioetherverbindungen (z.B. Ethylenbisthioglykolsäure, 3,6-Dithia-1,8-octandiol, usw.); und Thioharn-stoffe 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 Halogen-idverbindung wie Kaliumjodid enthalten, ebenfalls verwendet werden.

In der Bleichfixierbad-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 Bleichfixierlösung.

Bleichfixierlösungen können darüber hinaus konservierende Mittel wie Sulfite (z.B. Natriumsulfit, Ka-liumsulfit, Ammoniumsulfit, usw.), Hydroxylamin, Hydrazin, Aldehyd-Bisulfit-Addukte (z.B. Acetaldehydnatri-umbisulfitaddukt), usw. enthalten. Darüber hinaus können verschiedene optische Aufheller, Entschäumungs-mittel, 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) und andere Thioharnstoffe verwendet werden.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren bei der Entwicklung verwendeten Substanzen sind p-Phenylendiamine und insbesondere N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine, in denen die Alkylgruppen und der aromatische Kern substituiert oder unsubstituiert sind. Beispiele solche Verbindungen sind N,N-Diethyl-p-phenylendiamin-hydrochlorid, 4-N,N-Diethyl-2-methylphenylendiamin-hydrochlorid, 4-(N-Ethyl-N-2-methan-

sulfonylaminoethyl)-2-methylphenylendiaminsesquisulfatmonohydrat, 4-(N-Ethyl-N-2-hydroxyethyl)-2-methylphenylendiaminsulfat und 4-N,N-Diethyl-2,2'-methansulfonylaminoethylphenylendiamin-hydrochlorid.

Vorzugsweise enthält der Farbentwickler Komplexierungsmittel in wirksamer Menge zur Komplexierung von Eisenionen und Komplexierungsmittel in wirksamer Menge zur Komplexierung von Kalziumionen, wobei beide Funktionen auch durch eine einzige Substanz wahrgenommen werden kann. Der Entwickler ist insbesondere für eine Schnellverarbeitung mit beispielsweise 45 Sekunden Entwicklungszeit geeignet, wobei sich an die Entwicklung eine Bleichfixierung und eine Wäsche oder eine Stabilisierung anschließen. Der Entwickler enthält erfindungsgemäß keinen Benzylalkohol.

Der Farbentwickler ist im wesentlichen bromidfrei. Das bedeutet, daß der Bromidionen in einer Konzentration enthalten kann, die sensitometrisch unwirksam ist. Diese Bromidionenmenge braucht nicht dem frischen Entwickler zugegeben werden, sondern kann sich während des Entwicklungsvorganges aus dem zu entwickelnden Material herauslösen. Ihre Menge sollte auf weniger als 30 mg/l begrenzt sein.

Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße Farbentwickler Chloridionen, insbesondere in einer Menge von 1 bis 5 g/l.

Geeignete Komplexbildner zur Komplexierung von Kalziumionen sind beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, die an sich gut bekannt sind. Typische Beispiele für solche Aminopolycarbonsäuren sind Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), 1,3-Diamino-2-hydroxypropyltetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, N,N'-Bis-(2-hydroxybenzyl)-ethylendiamin-N,N'-diessigsäure, Hydroxyethylethylendiamintrisessigsäure, Cyclohexandiamintetraessigsäure und Aminomalonsäure.

Weitere Kalziumkomplexbildner sind Polyphosphate, Phosphonsäuren, Aminopolyphosphonsäuren und hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid, z.B. Natriumhexametaphosphat, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrismethylenphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure wirkt auch als Eisenkomplexbildner.

Weitere Eisenkomplexbildner sind z.B. 4,5-Dihydroxy-1,3-benzoldisulfonsäure, 5,6-Dihydroxy-1,2,4-benzotrisulfonsäure und 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure.

Für die Komplexierung des Kalziums werden bevorzugt etwa 0,2 bis etwa 1,8 Mol eines Kalziumkomplexbildners pro Mol Entwicklersubstanz eingesetzt.

Der Eisenkomplexbildner wird in Mengen von etwa 0,02 bis etwa 0,2 Mol pro Mol Entwicklersubstanz angewendet.

Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Entwickler ist insbesondere eine wäßrige alkalische Lösung, die einen pH-Wert oberhalb 7, insbesondere von 9 bis 13 aufweist. Um diesen pH-Wert einzustellen, werden an sich bekannte Puffersubstanzen verwendet wie Alkalicarbonat und Alkaliphosphate.

Weiterhin kann es zweckmäßig sein, den Entwicklerlösungen Weißtöner und Oxidationsschutzsubstanzen zuzusetzen. Geeignete Oxidationsschutzmittel sind z.B. Hydroxylamin und Diethylhydroxylamin sowie Sulfite, wie vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 g/l eingesetzt werden.

Als weitere Bestandteile kommen optische Aufheller, Gleitmittel, z.B. Polyalkylenglykole, Tenside, Stabilisatoren, z.B. heterocyclische Mercaptoverbindungen oder Nitrobenzimidazol und Mittel zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes in Frage.

Die Silberhalogenidemulsionsschichten des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials, welches dem erfindungsgemäßen Verarbeitungsverfahren unterworfen wird, be stehen vorzugsweise aus 80 - 100 Mol-% Silberchlorid, 0 - 20 Mol-% Silberbromid und 0 - 2 Mol-% Silberiodid. Besonders bevorzugt sind 95 - 100 Mol-% Silberchlorid, 0 - 5 Mol-% Silberbromid und 0 - 1 Mol-% Silberiodid.

Die Schicht, die den Blaugrünekuppler enthält, ist üblicherweise rot, die, die den Purpurkuppler enthält, üblicherweise grün und die, die den Gelbkuppler enthält, üblicherweise blau sensibilisiert.

Die gebrauchsfertigen Lösungen können aus den einzelnen Bestandteilen oder aus sogenannten Konzentration hergestellt werden, wobei in den Konzentrationen die einzelnen Bestandteile wesentlich höher konzentriert gelöst werden. Die Konzentrate sind so eingestellt, daß sich aus ihnen ein sogenannter Regenerator herstellen läßt, d.h. eine Lösung, die etwas höhere Konzentrationen an den einzelnen Bestandteilen als die gebrauchsfertige Lösung aufweist, einerseits durch weiteres Verdünnen und Zugabe eines Starters, vorzugsweise KCl eine gebrauchsfertige Lösung ergibt und andererseits ständig einer in Gebrauch befindlichen Entwicklerlösung zugesetzt wird, um die beim Entwickeln verbrauchten oder aus der Entwicklerlösung durch Überlauf oder durch das entwickelte Material ausgeschleppten Chemikalien zu ersetzen. Chloridionen brauchen dabei üblicherweise nicht zugesetzt werden außer beim frisch angesetzten Entwickler, da Chloridionen aus dem fotografischen Material durch die Entwicklung freigesetzt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren treten im Bleichfixierbad keine schwerlöslichen Ausfällungen auf. Darüberhinaus gelingt es, farbfotografisches Material in weniger als 45 sec. vollständig bei geringer Regenerierquote von 50 - 100 ml/m² fotografischen Materials zu bleichen.

BeispieleBeispiel 1

5

In diesem Beispiel wird die Wirkungsweise von Weißkupplern vom Typ 4-substituierter Pyrazolone in einem Modellversuch gezeigt, der die Praxissituation unter definierten Bedingungen simuliert.

10 Vergleichsversuch:

Es wird eine Mischung aus einer Farentwicklerlösung und einem sulfitarmen Bleichfixierbad hergestellt, das keinen Weißkuppler enthält.

15	Zusammensetzung der Farentwicklerlösung:	
	Wasser	800 ml
	Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)	3,0 g
	4,5-Dihydroxy-1,3-benzoldisulfonsäure,	0,3 g
20	Di-natriumsalz	2,0 g
	Natriumchlorid	8,0 g
	Triethanolamin	5,0 ml
	N,N-Diethyl-hydroxylamin, 85 gew.-%ig	5,0 g
25	4-(N-Ethyl-N-2-methansulfonylaminoethyl)-2-methylphenylendiamin-sesquisulfatmonohydrat (CD3)	
	Kaliumcarbonat	25,0 g
	mit Wasser auffüllen auf 1 Liter; pH 10	

30

	Zusammensetzung des Bleichfixierbades:	
	Wasser	800 ml
35	Ammoniaklösung, 25 gew.-%ig	3 ml
	3-Mercapto-1,2,4-triazol	1 g
	Natriumsulfit, sicc.	2 g
	Ammoniumthiosulfat	100 g
40	Ammonium-Eisen-Ethylendiamintetraessigsäure	50 g
	mit Wasser auf 1 Liter auffüllen; pH-Wert-Einstellung mit Essigsäure auf pH 4,8	

45

Herstellung der Mischung:

250 ml Entwicklerlösung werden unter Rühren zu 250 ml Bleichfixierbad gegeben.
 50 Die pH-Einstellung erfolgt mit Essigsäure auf pH 6,5.

Lagerung der Mischung:

55 Es wird ein offenes Becherglas verwendet mit den Maßen:
 Höhe 120 mm,
 Durchmesser 100 mm,
 Füllvolumen 500 ml Mischung,

Raumtemperatur ca. 22 ° C.

Erfindungsgemäßer Versuch:

Es wird wie im Vergleichsversuch eine Mischung hergestellt, die jedoch 3,4-Dimethyl-1-(4-sulphophenyl)-5-pyrazolon enthält.

Zusammensetzung der Farbentwicklerlösung: wie Vergleichsversuch

Zusammensetzung des Bleichfixierbades:	
Wasser	800 ml
Ammoniaklösung 25 gew.-%ig	3 ml
3-Mercapto-1,2,4-triazol	1 g
3,4-Dimethyl-1-(4-sulphophenyl)-5-pyrazolon	5 g
Natriumsulfit, sicc.	2 g
Ammoniumthiosulfat	100 g
Ammonium-Eisen-Ethylendiamintetraessigsäure	50 g
mit Wasser auf 1 liter auffüllen.	
pH-Wert Einstellung mit Essigsäure auf pH 4,8.	

Herstellung und Lagerung der Mischung erfolgt wie im Vergleichsversuch.

Ergebnis: Während der Lagerung bilden sich innerhalb weniger Tage in der Mischung des Vergleichsversuchs an der Oberfläche und im Verdunstungsbereich wasserunlösliche blau bis braun gefärbte Ausfällungen.

Die Mischung mit erfindungsgemäßer Zusammensetzung des Bleichfixierbades zeigt diese Ausfällungen nicht.

Beispiel 2

In diesem Beispiel wird die restsilberfreie Bleichfixierung unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb von 45 sec. demonstriert.

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, welches für das erfindungsgemäße Verarbeitungsverfahren geeignet ist, wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger auf beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Schichtaufbau 1:

1. Schicht (Substratschicht): 0,2 g Gelatine

2. Schicht (blauempfindliche Schicht): blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm) aus 0,63 g AgNO₃ mit

1,38 g	Gelatine
0,95 g	Gelbkuppler Y
0,2 g	Weißkuppler W
0,29 g	Trikresylphosphat (TKP)

3. Schicht (Schutzschicht)

1,1 g	Gelatine
0,06 g	2,5-Dioctylhydrochinon
0,06 g	Dibutylphthalat (DBP)

4. Schicht (grünempfindliche Schicht)

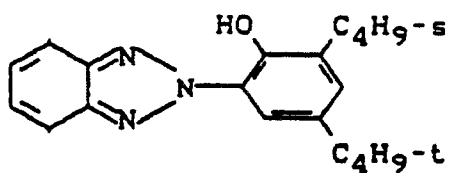
grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 μm) aus 0,45 g AgNO_3 mit)

1,08 g	Gelatine
0,41 g	Purpurkuppler M
0,16 g	α -(3-t-Butyl-4-hydroxyphenoxy)-myristinsäureethylester
0,08 g	2,5-Dioctylhydrochinon
0,34 g	DBP
0,04 g	TKP

5. Schicht (UV-Schutzschicht)

1,15 g Gelatine

0,6 g UV-Absorber der Formel



0,045g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,04 g TKP

6. Schicht (rotempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm) aus 0,3 g AgNO_3 mit

0,75 g	Gelatine
0,36 g	Blaugrünkuppler C
0,36 g	TKP

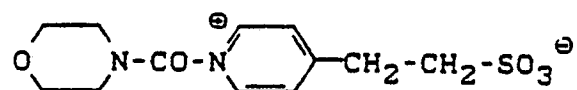
7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,35 g	Gelatine
0,15 g	UV-Absorber gemäß 5. Schicht
0,2 g	TKP

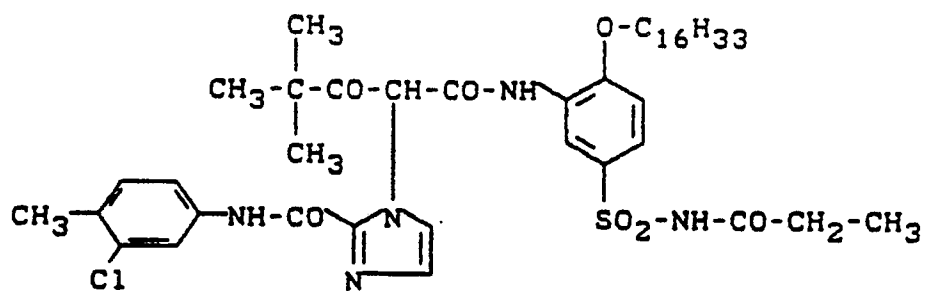
8. Schicht (Schutzschicht)

0,9 g Gelatine

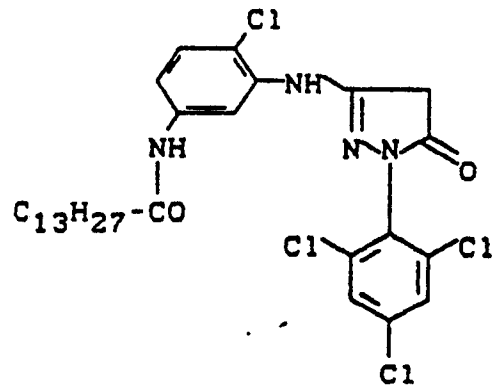
0,3 g Härtungsmittel H der folgenden Formel



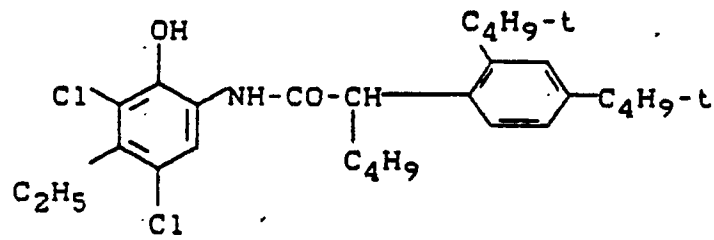
Die verwendeten Komponenten haben folgende Formel:



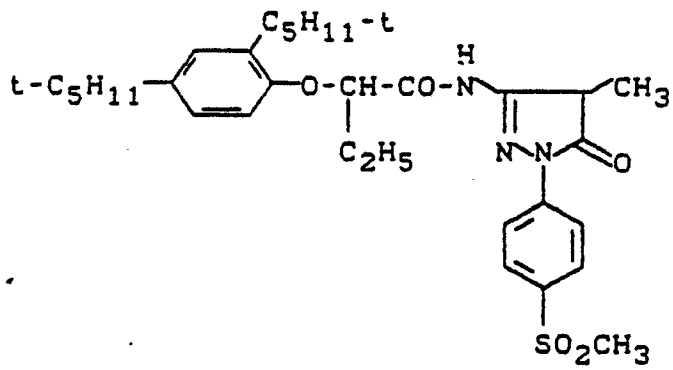
M



C



W



Ein Stufenkeil wird auf das oben beschriebene fotografische Aufzeichnungsmaterial aufbelichtet und wie folgt verarbeitet:

Farbentwickler	45 s	35 °C
Bleichfixierbad	45 s	25 °C
Wässerung	90 s	25 °C
Trocknung		

Die einzelnen Verarbeitungsbäder hatten die folgende Zusammensetzung:

Farbentwickler		
	Wasser	800 ml
	Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)	3,0 g
5	4,5-Dihydroxy-1,3-benzoldisulfonsäure, Di-natriumsalz	0,3 g
	Natriumchlorid	2,0 g
	Triethanolamin	8,0 g
	N,N-Diethyl-hydroxylamin, 85 gew.-%ig	5,0 ml
10	4-(N-Ethyl-N-2-methansulfonylaminoethyl)-2-methylphenylendiamin-sesquisulfatmonohydrat (CD3)	5,0 g
	Kaliumcarbonat	25,0 g
mit Wasser auffüllen auf 1 Liter; pH 10		

15

20

25

30

Bleichfixierbad		
	Wasser	800 ml
	Ammoniaklösung, 25 gew.-%	5 ml
	3-Mercapto-1,2,4-triazol	1 g
	3,4-Dimethyl-1-(4-sulfophenyl)-5-pyrazolon	5 g
	Natriumsulfit, sicc.	5 g
	Ammoniumthiosulfat	100 g
25	Ammonium-Eisen-Ethylendiamintetraessigsäure	50 g
	Silberchlorid	13,4 g
mit Wasser auf 1 liter auffüllen		
pH-Wert Einstellung mit Ammoniak oder Essigsäure auf pH 6,0		

35 Restsilberbestimmungen

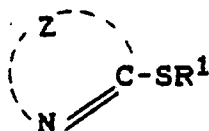
Der belichtete und anschließend wie oben beschrieben verarbeitete Stufenkeil des fotografischen Materials wurde mit einem Infrarot-Silberdetector PM 8030 der Fa. Photo-Matic, Denmark auf Restsilber in den Bildschwärzen untersucht.

40 Die verarbeitete Probe enthält kein Restsilber.

Ansprüche

- 45 1. Verfahren zur Verarbeitung von bildmäßig belichtetem farbfotografischem Silberhalogenidmaterial, welches auf einem Schichtträger mindestens drei lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit, denen ein Blaugrünkuppler, ein Purpurkuppler und ein Gelbkuppler zugeordnet ist, durch Entwickeln, Bleichfixieren, Wässern oder Stabilisieren und Trocknen, wobei die wäßrige Entwicklerlösung benzylalkoholfrei ist, der pH-Wert der Bleichfixierlösung, die ein Eisen-(III)-Komplexsalz enthält, < 7 ist und die Bleichfixierlösung eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)

55



(I)

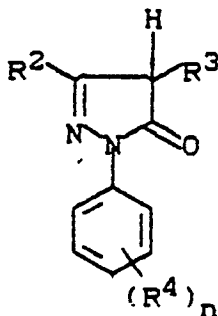
worin

Z die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls weiter substituierten heterocyclischen Rings erforderlichen Atome, und

R¹ Wasserstoff, ein Alkaliatom

bedeuten, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichfixierlösung, einen Kuppler mit einer aktivierten Methylengruppe enthält, bei der ein Wasserstoff durch Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl ersetzt ist und mit dem Oxydationsprodukt des Farbentwicklers unter Bildung farbloser Reaktionsprodukte reagiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Bleichfixierlösung verwendeten zu farblosen Reaktionsprodukten kuppelnden Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



(II)

entsprechen, worin

R², R³ Alkyl, Alkoxy, Aryl, Carboxy, Carboxyalkyl,

R⁴ Halogen, -CN, -CF₃, Acylamino, Sulfamoyl, Alkylsulfamyl, -SO₃H, Carboxy, Carboxyalkyl

n 0-3,

bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichfixierbad eine Verbindung der Formel I in einer Menge von 0,1 bis g/l enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichfixierbad eine Verbindung der Formel II in einer Menge von 0,1 bis 30 g/l enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichfixierung in einem Zeitraum zwischen 10 und 45 sec abgeschlossen ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in dem Bleichfixierbad zwischen 20 und 40 °C liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Entwicklersubstanzen, Bleichsubstanzen und Fixiermittel mittels entsprechender Regenerierlösung ständig in einem stationären Zustand gehalten werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Regenerierrate des Bleichfixierbades 50 bis 110 ml pro m² fotografisches Material entspricht.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschichten des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials, welches dem erfindungsgemäßen Verarbeitungsverfahren unterworfen wird, aus 80 - 100 Mol-% Silberchlorid, 0 - 20 Mol-% Silberbromid und 0 - 2 Mol-% Silberiodid bestehen.