

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 468 325 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91111713.3**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 7/42**, G03C 5/44

22 Anmeldetag: **13.07.91**

30 Priorität: **27.07.90 DE 4023817**
20.09.90 DE 4029805

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.01.92 Patentblatt 92/05

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

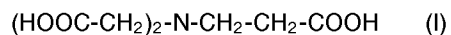
71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

W-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: **Tappe, Gustav**
Kurt-Schumacher-Ring 84
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Wichmann, Ralf, Dr.**
Glatzer Strasse 47
W-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: **Meckl, Heinz, Dr.**
Am Katterbach 54
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

54 **Bleichbad.**

57 Ein biologisch gut abbaubares Bleichbad mit ausreichender Bleichwirkung enthält
(1) einen Eisen (III)-komplex, dessen Komplexbildner zu wenigstens 20 Mol-%, der Formel I



entspricht, und ist

(2) auf einen pH-Wert x eingestellt, wobei $6,0 > x > 4,5$ gilt.

EP 0 468 325 A1

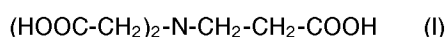
Die Erfindung betrifft ein für die Verarbeitung farbfotografischer Silberhalogenidmaterialien geeignetes Bleichbad, das besonders umweltfreundlich ist.

Zum Bleichen des bei der Entwicklung farbfotografischer Materialien entstandenen Silbers verwendet man üblicherweise Eisenkomplexsalze von Aminopolycarbonsäuren, beispielsweise das Eisenammoniumkomplexsalz der Ethylendiamintetraessigsäure. Dieser und ähnliche, ebenfalls verwendete Komplexbildner sind biologisch nur sehr langsam abbaubar.

Verwendet man unter den üblichen Bedingungen bei pH 6 bis 8 zum Bleichen farbfotografischer Materialien Bleichbäder, die Eisenkomplexe biologisch leicht abbaubarer Komplexbildner wie Nitrilotriessigsäure aufweisen, so fehlt ihnen ein ausreichendes Bleichvermögen.

Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung eines für die Verarbeitung farbfotografischer Silberhalogenidmaterialien geeigneten Bleichbades, das biologisch gut abbaubare Bestandteile enthält und eine ausreichende Bleichwirkung hat.

Diese Aufgabe wird mit einem Bleichbad gelöst, das (1) einen Eisen (III)-komplex enthält, dessen Komplexbildner zu wenigstens 20 Mol-%, vorzugsweise zu wenigstens 80 Mol-% der Formel I



entspricht, und

(2) auf einen pH-Wert x eingestellt ist, wobei $6,0 > x > 4,5$ gilt.

Das Bleichbad kann Thiosulfat enthalten, jedoch höchstens in einer Menge, die zum Fixieren des nicht entwickelten Silberhalogenids nicht ausreicht. Vorzugsweise beträgt die Thiosulfatmenge weniger als 0,03 Mol/l; insbesondere ist das Bleichbad frei von Thiosulfat.

Die restlichen höchstens 80 Mol-%, bzw. vorzugsweise höchstens 20 Mol-% an Komplexbildner können übliche Komplexbildner wie Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure oder Nitrilodipropionmonoessigsäure oder Mischungen dieser Verbindungen sein. Bevorzugt werden nur die erfindungsgemäßen Komplexbildner eingesetzt.

An Eisenkomplex werden insbesondere 0,005 bis 1,0 Mol/l eingesetzt.

Bleichbäder enthalten außer den erfindungsgemäßen Komponenten noch ein Halogenid zur Rehalogenierung des Silbers.

Als Halogenide der Bleichbäder kommen insbesondere die Chloride und Bromide des Natriums, Kaliums und Ammoniums in Betracht.

Im gebrauchsfertigen Zustand enthält das Bleichbad 0,05 bis 2,0 Mol/l Halogenid.

Vorzugsweise enthält das Bleichbad einen Überschuß von 1 bis 120 Mol-%, vorzugsweise 5 bis 20 Mol-%, bezogen auf den Eisenkomplex, an freiem Komplexbildner.

Das erfindungsgemäße Bleichbad eignet sich insbesondere für farbfotografische Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien, deren Silberhalogenidemulsionen überwiegend aus AgBr, AgBrI, AgBrCl oder AgCl bestehen. Vorzugsweise enthält das farbfotografische Material auf einem reflektierenden oder transparenten Träger (z.B. beidseitig mit Polyethylen beschichtetes Papier oder Cellulosetriacetatfilm) wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens eine grünempfindliche und wenigstens eine rot empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, denen in der angegebenen Reihenfolge wenigstens ein Gelbkuppler, wenigstens ein Purpurkuppler und wenigstens ein Blaugrünkuppler zugeordnet sind.

Das erfindungsgemäße Bleichbad wird innerhalb des üblichen Verarbeitungsverfahrens für farbfotografische Silberhalogenidmaterialien eingesetzt und eignet sich zum Bleichen aller bekannten farbfotografischen Silberhalogenidmaterialien wie Colornegativfilmen, Colornegativpapier, Colorumkehrfilmen und Colorumkehrpapier.

Das Verarbeitungsverfahren läßt sich unter ständigem Regenerieren der einzelnen Verarbeitungsbäder kontinuierlich ausführen.

Die in den Beispielen aufgeführten Bleichbäder wurden auf ihr Bleichverhalten (Restsilber im verarbeiteten Material) untersucht.

Restsilberbestimmung:

Der belichtete und anschließend wie unten beschrieben verarbeitete Stufenkeil des fotografischen Materials wurde mit einem Infrarot-Silberdetektor PM 8030 der Firma Photo-Matic, Dänemark auf Restsilber in den Bildschwärzen untersucht.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial 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. 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

0,29 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 AgNO₃ mit

1,08 g Gelatine

0,41 g Purpurkuppler M

0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

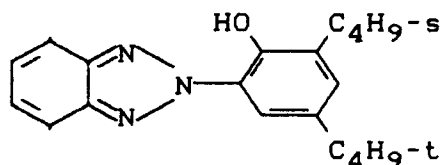
0,34 g DBP

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 (rottempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm) aus 0,3 g AgNO₃ mit

0,75 g Gelatine

0,36 g Blaugrünkuppler C

0,36 g TKP

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,35 g Gelatine

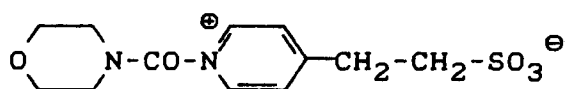
0,15 g UV-Absorber gemäß 5. Schicht

0,2 g TKP

8. Schicht (Schutzschicht)

0,9 g Gelatine

0,3 g Härtungsmittel H der folgenden Formel



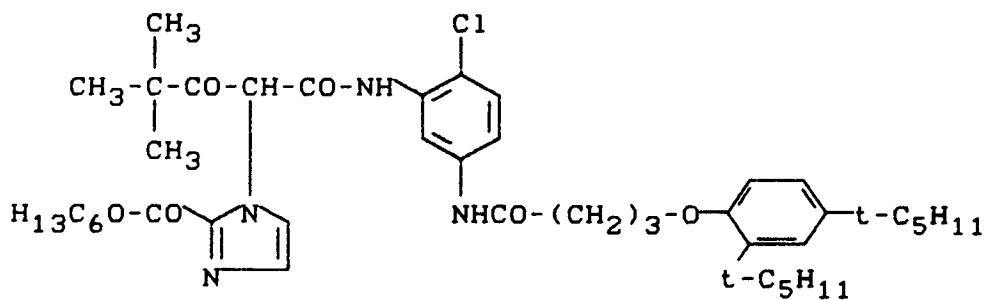
5

Die verwendeten Komponenten haben folgende Formel:

10

15

Y

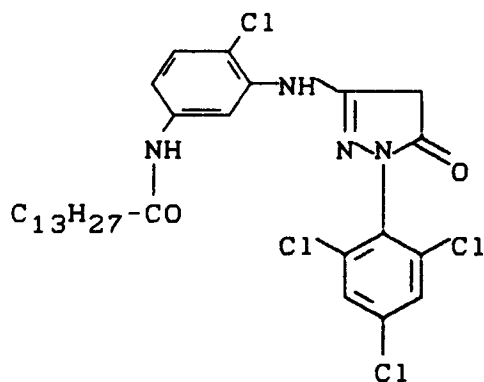


20

M

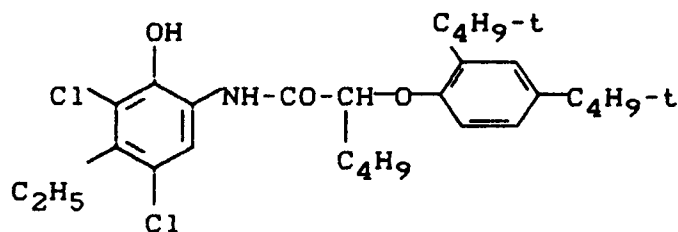
25

30



35

C



40

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

45

50

Entwickeln	45s	35 °C
Wässern	22s	< 20 °C
Bleichen	90s	35 °C
Wässern	45s	30 °C
Fixieren	45s	35 °C
Wässern	90s	ca. 30 °C
Trocknen		

Die einzelnen Verarbeitungsbäder hatten die folgende Zusammensetzung:

55 Entwickler:

	Wasser	900	ml
	Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)	2	g
5	Hydroxyethandiphosphonsäure (HEDP) 60 gew.-%ig	0,5	ml
	Natriumchlorid	2	g
	N,N-Diethylhydroxylamin, 85 gew.-%ig	5	ml
10	4-(N-Ethyl-N-2-methansulfonylaminoethyl)- 2-methylphenylendiamin-sesquisulfatmonohydrat (CD3), 50 gew.-%ig	8	ml
15	Kaliumcarbonat	25	g

pH-Wert Einstellung auf 10 mit KOH bzw. H_2SO_4 .
Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.

20 Bleichbad A

25	Wasser	800 ml
	Eisen(III)nitrat $9H_2O$	40 g
	Nitrilodiessigmonopropionsäure	25 g
	*Ammoniak, 25 gew.-%ig	ca. 35 ml
	Ammoniumbromid	40 g
	Wasser auf	1 Liter

30 * zur Einstellung auf pH 5,0

Fixierbad

35	Wasser	900 ml
	Natriumsulfit	10 g
40	Ammoniumthiosulfat	100 g

Einstellung auf pH 7 mit Ammoniak oder Essigsäure Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.
Ergebnis der Restsilberbestimmung siehe Tab. 1.

45 Beispiel 2 (Vergleich)

Die Belichtung und Verarbeitung erfolgten wie in Beispiel 1 beschrieben. Der Entwickler hatte die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1.

50 Bleichbad B

Wasser	800 ml
Eisen(III)nitrat 9H ₂ O	40 g
Nitrilodiessigmonopropionsäure	25 g
*Amoniak, 25 gew.-%ig	ca. 40 ml
Ammoniumbromid	40 g
Wasser auf	1 Liter

* zur Einstellung auf pH 6.

Fixierbad wie Beispiel 1

Ergebnis der Restsilberbestimmung: siehe Tabelle 1.

Beispiel 3 (Vergleich)

Die Belichtung und Verarbeitung erfolgten wie in Beispiel 1 beschrieben. Der Entwickler hatte die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1.

Bleichbad C

Wasser	800 ml
Ammonium-Eisen(III)EDTA	50 g
EDTA	5 g
Ammoniumbromid	80 g

Einstellung auf pH 6,0 mit Ammoniakwasser oder Essigsäure.
Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.

Fixierbad wie Beispiel 1

Ergebnis der Restsilberbestimmung: siehe Tabelle 1.

Tabelle 1

Bleichbad	Anzeige des Silberdetektors *
A	4
B	9
C	4

* Werte über 6 zeigen das Vorhandensein von Restsilber an.

Tabelle 1 zeigt die gute Bleichwirkung des erfindungsgemäßen Bleichbades A, in dem ein biologisch abbaubarer Komplexbildner enthalten ist. Die Bleichwirkung entspricht der des üblichen Bleichbades C, das die biologisch schwer abbaubare EDTA enthält. Das Bleichbad B, das im wesentlichen wie Bleichbad A zusammengesetzt ist, aber in dem für EDTA-Bleichbäder vorgeschriebenen pH-Bereich liegt, bleicht dagegen nur ungenügend.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat wurden jeweils folgende Schichten in der hier angegebenen Reihenfolge aufgetragen.

Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die äquivalenten Mengen an AgNO₃ angegeben.

Alle Silberhalogenidemulsionen waren mit 0,1 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro 100 g AgNO₃ stabilisiert.

1. Schicht: (Antihalo-Schicht)

- 5
0,2 g schwarzes kolloidales Silber
1,2 g Gelatine
0,1 g UV-Absorber UV 1
0,2 g UV-Absorber UV 2
10 0,02 g Trikresylphosphat
0,03 g Dibutylphthalat

2. Schicht: (Mikrat-Zwischenschicht)

- 15
0,25 g AgNO₃ einer Mikrat-Ag (Br,J)-Emulsion:
mittlerer Korn- $\varnothing$ = 0,07 μ m, 0,5 Mol-% Iodid
1,0 g Gelatine
0,05 g farbiger Kuppler RM 1
20 0,10 g Trikresylphosphat

3. Schicht: (niedrig empfindlich rotsensibilisierte Schicht)

- 2,2 g AgNO₃, 4 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,45 μ m, rotsensibilisiert
25 2,0 g Gelatine
0,6 g farbloser Blaugrünkuppler C 1 emulgiert in 0,5 g Trikresylphosphat (TKP)
50 mg farbiger Blaugrünkuppler RM 1 und
30 mg DIR-Kuppler DIR 1 emulgiert in 20 mg TKP.

30 4. Schicht: (hochempfindliche rotsensibilisierte Schicht)

- 2,8 g AgNO₃, 8,5 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 μ m, rotsensibilisiert
1,8 g Gelatine
0,15 g farbloser Blaugrünkuppler C 2 emulgiert mit 0,15 g Dibutylphthalat (DBP)

35 5. Schicht: (Trennschicht)

- 0,7 g Gelatine
0,2 g 2,5-Diisooctylhydrochinon
40 emulgiert mit 0,15 g DBP

6. Schicht: (niedrigempfindliche grünsensibilisierte Schicht)

- 1,8 g AgNO₃ einer spektral grünsensibilisierten Ag(Br,I)-Emulsion mit 4,5 Mol-% Iodid und einem mittleren
45 Korndurchmesser von 0,4 μ m, grünsensibilisiert,
1,6 g Gelatine
0,6 g Purpurkuppler M 1 (Latexkuppler)
50 mg Maskenkuppler YM 1
emulgiert mit 50 mg TKP,
50 30 mg DIR-Kuppler DIR 2
emulgiert in 20 mg DBP
80 mg DIR-Kuppler DIR 3
emulgiert in 60 mg TKP

55 7. Schicht (hochempfindliche grünsensibilisierte Schicht)

- 2,2 g AgNO₃ mit 7 Mol-% Iodid und einem mittleren Korndurchmesser von 0,7 μ m, grünsensibilisiert,
1,4 g Gelatine

0,15 g Purpurkuppler M 2
emulgiert mit 0,45 g TKP
30 mg Maskenkuppler gemäß 6. Schicht,
emulgiert mit 30 mg TKP

5

8. Schicht: (Trennschicht)

0,5 g Gelatine
0,1 g 2,5-Diisooctylhydrochinon
emulgiert mit 0,08 g DBP

10

9. Schicht: (Gelbfilterschicht)

0,2 g Ag (gelbes kolloidales Silbersol)
0,9 g Gelatine
0,2 g 2,5-Diisooctylhydrochinon
emulgiert mit 0,16 g DBP

15

10. Schicht: (niedrigempfindliches blauempfindliche Schicht)

20

0,6 g AgNO₃, 4,9 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm, blausensibilisiert,
0,85 g Gelatine
0,7 g Gelbkuppler Y 1
emulgiert mit 0,7 g TKP,
0,5 g DIR-Kuppler DIR 3
emulgiert mit 0,5 g TKP

25

11. Schicht: (hochempfindliche blauempfindliche Schicht)

30

1,0 g AgNO₃, 9,0 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,9 µm, blausensibilisiert,
0,85 g Gelatine
0,3 g Gelbkuppler gemäß 10. Schicht
emulgiert mit 0,3 g TKP

35

12. Schicht: (Schutz- und Härtungsschicht)

0,5 g AgNO₃ einer Mikrat-Ag(Br,I)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,07 µm, 0,5 Mol-% Iodid
1,2 g Gelatine
0,4 g Härtungsmittel der Formel

40

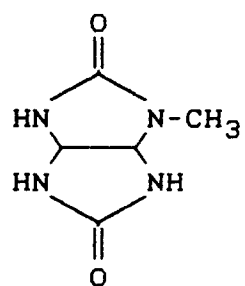
(CH₂ = CH-SO₂-CH₂-CONH-CH₂-)₂-

1,0 g Formaldehydfänger der Formel

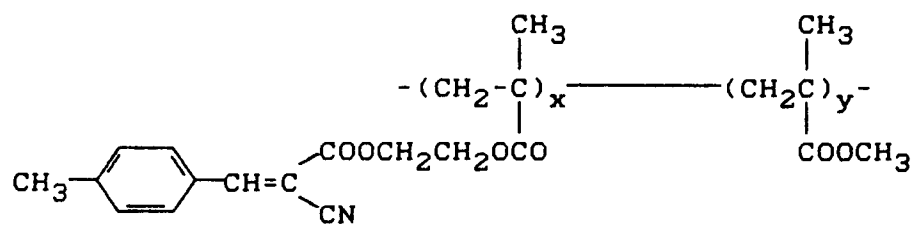
45

50

55

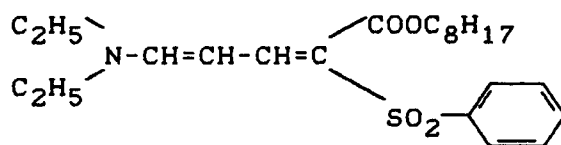


UV-Absorber UV-1

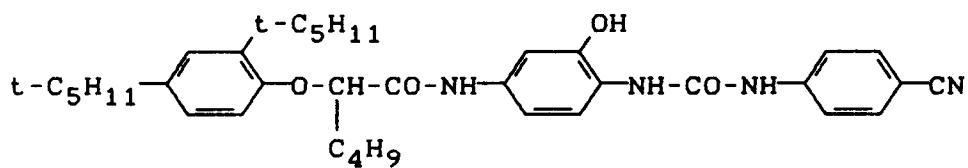


Gewichtsverhältnis $x : y = 7 : 3$

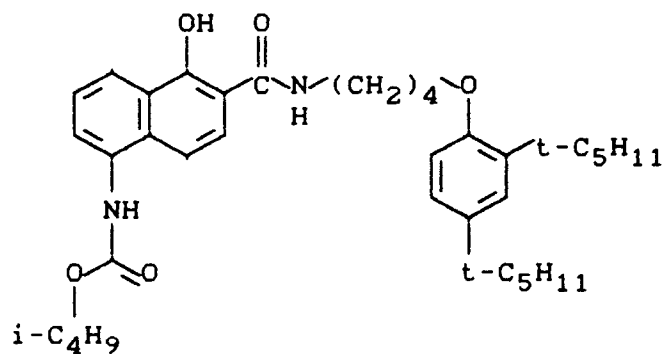
UV-Absorber UV-2



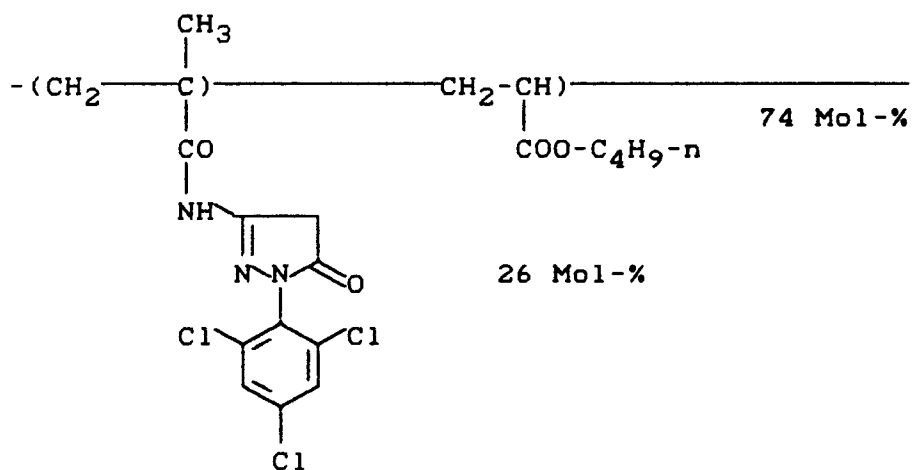
C1:



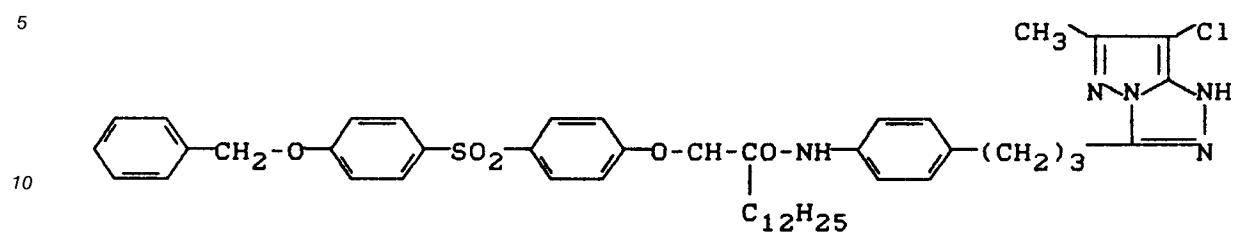
C2:



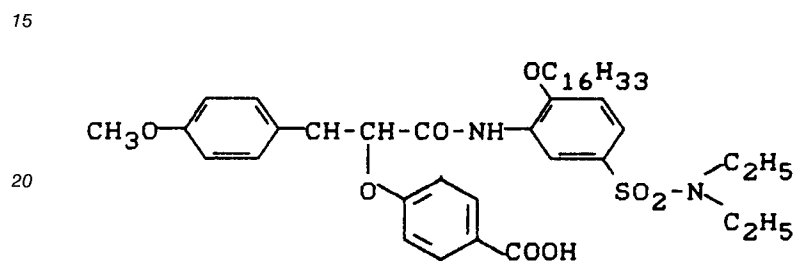
M1



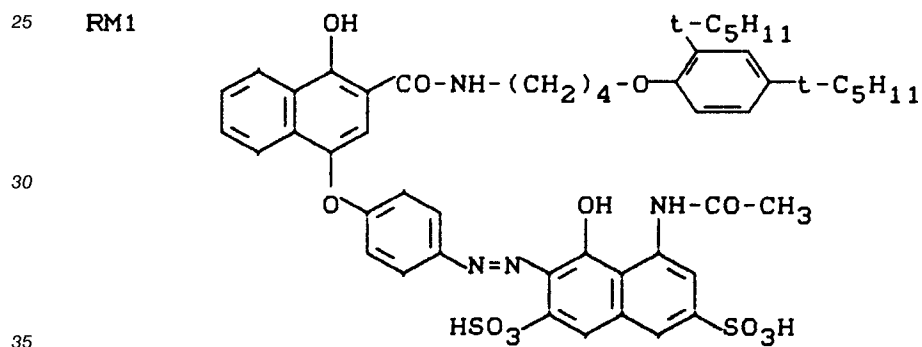
M2



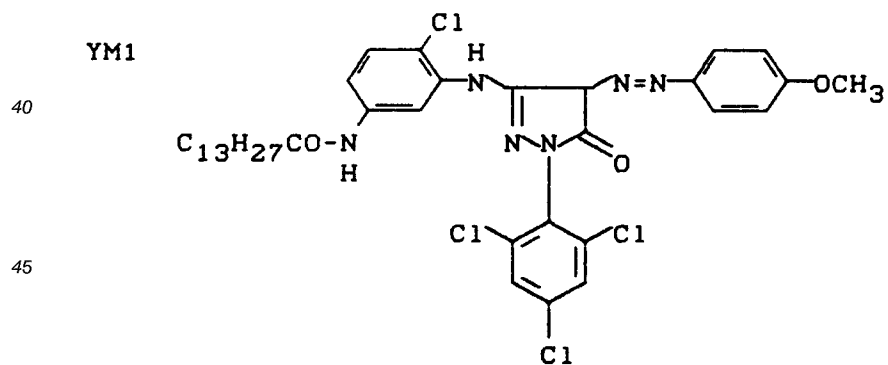
Y1



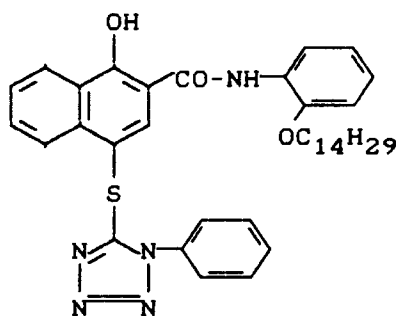
RM1



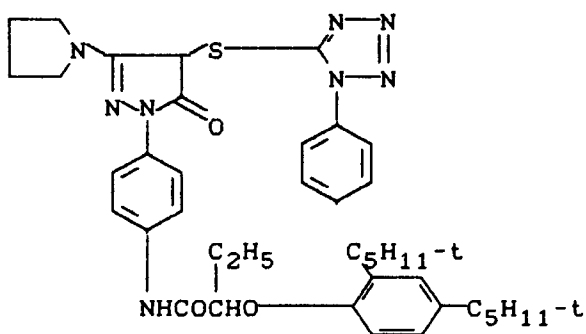
YM1



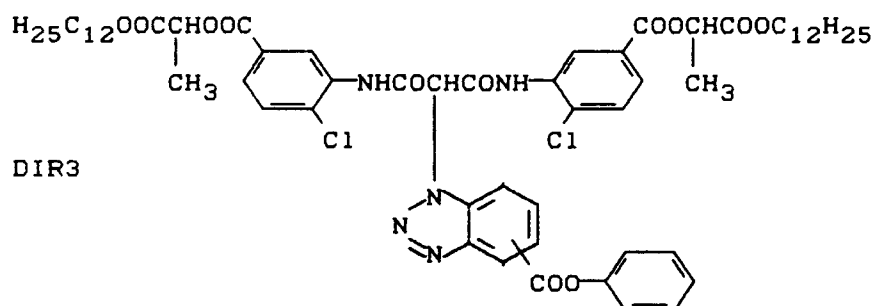
DIR1



DIR2



DIR3



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

Entwickler	3 min 15 s	37,8° C
Bleichbad	4 min 20 s	38° C
Wässerung	1 min 5 s	38° C
Fixierbad	4 min 20 s	38° C
Wässerung	3 min 15 s	38° C
Schlußbad	1 min 5 s	38° C

Die Verarbeitungsbäder hatten die folgende Zusammensetzung:

Entwickler:

	Wasser	800	ml
	Kaliumcarbonat	37,5	g
5	Natriumsulfit	4,25	g
	Kaliumiodid	1,2	mg
	Natriumbromid	1,3	g
10	Hydroxylaminsulfat	2,0	g
	Diethylentriaminpentaessigsäure	2,0	g
	4-(N-Ethyl-N- β -hydroxyethyl- amino)-2-methylanilinsulfat	4,75	g
15	mit Wasser auf 1 Liter auffüllen		
	pH	10,0	

20 Bleichbad D

25	Wasser	600	ml
	Eisensalz der Nitrilodi- essigmonopropionsäure	70	g
	Nitrilodiessigmono- propionsäure	5,5	g
30	Ammoniumbromid	150	g
	Ammoniumnitrat	16	g
35	Essigsäure (80 gew.-%ig)	ca. 10	ml

mit Ammoniak
auf pH 5,0 einstellen
mit Wasser auf 1 Liter auffüllen

40 Fixierbad

45	Wasser	800	ml
	Ammoniumthiosulfat-Lösung (58 Gew.-%)	162	ml
	Ethylendiamintetraessig- säure	1,3	g
50	Natriumbisulfit	13	g
	Natriumhydroxid	2,4	g
55	mit Wasser auf 1 Liter auffüllen		
	pH-Wert	6,5	

Schlußbad

5	Wasser	800 ml
	Formalin (37 Gew.-%)	3 ml
	Polyoxyethylen-p-monononyl-	
	phenylether	0,5 g
10	mit Wasser auf 1 Liter auffüllen	

Das Ergebnis bezüglich Restsilber ist der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen. Das erzeugte Farbbild war typgemäß.

Beispiel 5 (Vergleich)

Die Belichtung und Verarbeitung erfolgten wie in Beispiel 4 beschrieben. Entwickler-, Fixier- und Schlußbad hatten die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 4.

Bleichbad E

25	Wasser	600 ml
	Eisensalz der Nitrilodi-	
	essigmonopropionsäure	70 g
30	Nitrilodiessigmono-	
	propionsäure	5,5 g
	Ammoniumbromid	150 g
	Ammoniumnitrat	16 g
35	Essigsäure	ca. 10 ml

mit Ammoniak pH-Wert auf 6,0 einstellen

mit Wasser auf 1 Liter auffüllen

Das Ergebnis der Restsilberbestimmung ist der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 6 (Vergleich)

Die Belichtung und Verarbeitung erfolgten wie in Beispiel 4 beschrieben. Entwickler-, Fixier- und Schlußbad hatten die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 4.

Bleichbad F

50	Wasser	600 ml
	Ammonium-Eisen(III)-EDTA	99 g
	Essigsäure (80 Gew.-%)	ca. 10 ml
	Ammoniumbromid	150 g
55	Ammoniumnitrat	16 g

mit Ammoniak pH-Wert auf 6,0 einstellen

mit Wasser auf 1 Liter auffüllen

Das Ergebnis bezüglich Restsilber ist der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Bleichbad	Anzeige des Silberdetektors*
D	4
E	9
F	4

* Werte über 6 zeigen das Vorhandensein von Restsilber an.

Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, entspricht die Bleichwirkung des erfindungsgemäßen Bleichbades D mit einem biologisch abbaubaren Komplexbildner der Bleichwirkung des üblichen Bleichbades F mit dem biologisch schwer abbaubaren Komplexbildner EDTA. Das Bleichbad E, das im wesentlichen wie Bleichbad D zusammengesetzt ist, aber einen für EDTA-Bleichbäder üblichen pH-Wert besitzt, bleicht dagegen nur ungenügend. Die durchgeführten Bleichversuche zeigten, daß das erfindungsgemäße Bleichbad D nicht zur Bildung von Leuco-Blaugrünfarbstoff führt, während bei einem üblichen Bleichbad mit EDTA bei entsprechendem pH-Wert deutliche Verluste an Blaugrünfarbstoff auftreten.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Umkehrverarbeitung wurde hergestellt, indem auf einen mit einer Haftschrift versehenen Schichtträger aus Cellulosetriacetat nacheinander die folgenden Schichten aufgetragen wurden.

1. (Antihaloschicht)

schwarzes kolloidales Silbersol mit

0,2 g Ag

1,2 g Gelatine

0,10 g UV-Absorber UV-1

0,20 g UV-Absorber UV-2

0,02 g Trikresylphosphat (TKP)

0,03 g Dibutylphthalat (DBP)

2. (Mikrat-Zwischenschicht)

Mikrat-Silberbromidiodidemulsion

(0,5 mol-% Iodid;

mittlerer Korndurchmesser 0,07 μm) aus

0,25 g AgNO_3 , mit

1,0 g Gelatine

0,10 g TKP

3. Eine rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm , enthaltend pro kg 70 g Gelatine, 60 g Silber (davon 96 Mol-% in Form des Bromids und 4 Mol-% in Form des Iodids) und 55 g des Blaugrünkupplers BG.

Der Silberauftrag pro m^2 beträgt 2,5 g Silbernitrat.

4. Eine 2 gew.-%ige wäßrige Gelatinelösung mit einem Naßauftrag von 60 g/m^2 , enthaltend pro kg 4 g des polymeren Weißkupplers W.

5. Eine grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,45 μm , enthaltend pro kg 70 g Gelatine, 60 g Silber (davon 96 Mol-% in Form des Bromids und 4 Mol-% in Form des Iodids) und 60 g des Purpurkupplers PP.

Der Silberauftrag pro m^2 beträgt 2,8 g Silbernitrat.

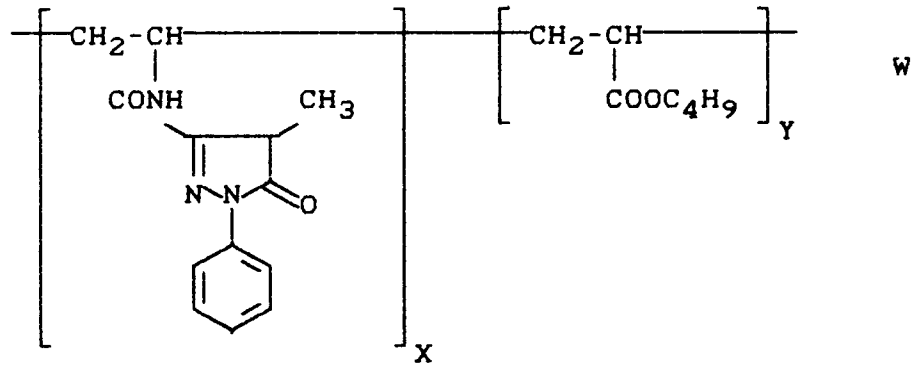
6. Eine gelbe Silberdispersion, enthaltend pro kg die 1,8 g Silbernitrat entsprechende Menge Silber und 12 g Gelatine. Die Farbdichte der Gelbfilterschicht, gemessen hinter einem Blaufilter, beträgt 0,6; der Silberauftrag pro m^2 beträgt 0,2 g Silber nitrat.

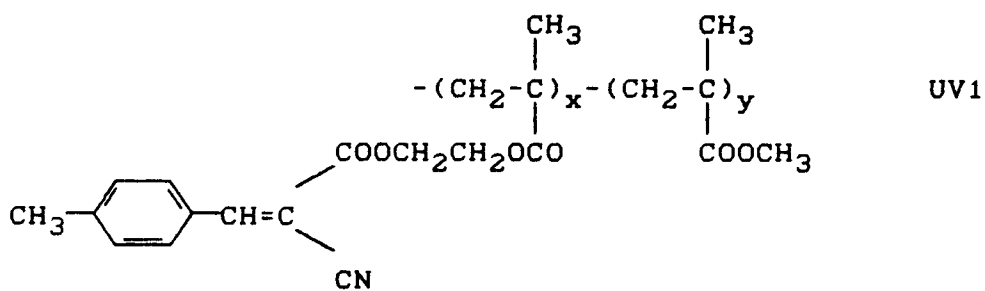
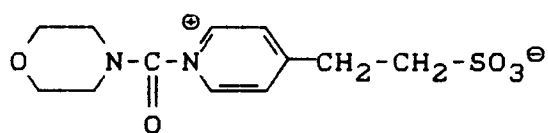
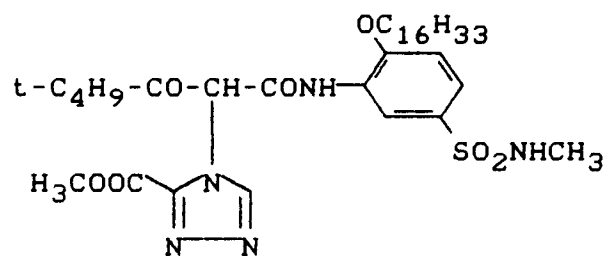
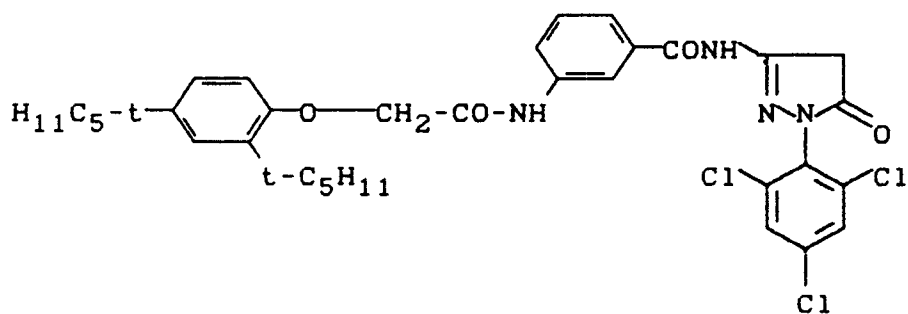
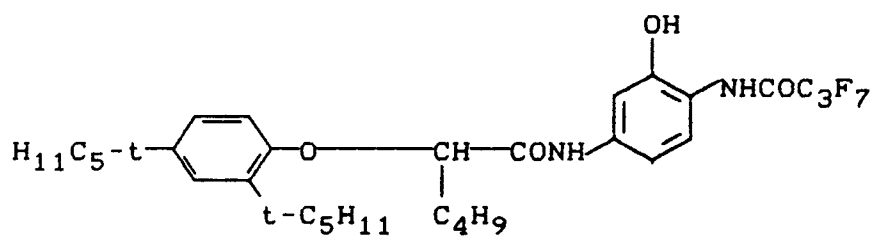
7. Eine unsensibilisierte Silberhalogenidemulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,6 μm , enthaltend pro kg 70 g Gelatine, 60 g Silber (davon 95 Mol-% in Form des Bromids und 5 Mol-% in Form des Iodids) und 140 g des Gelbkupplers GB.

Der Silberauftrag pro m² beträgt 1,5 g Silbernitrat.

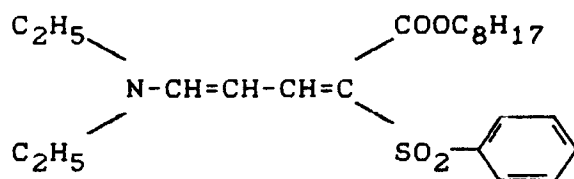
8. Eine 1 gew.-%ige Gelatinelösung mit einem Naßauftrag von 60 g pro m².

9. Eine 1 gew.-%ige wäßrige Lösung des Härters H mit einem Naßauftrag von 60 g pro m²:





Gewichtsverhältnis x:y = 7:13



UV2

Die auf diese Weise hergestellten Proben wurden unter einem Stufenteil belichtet und wie folgt verarbeitet:

Erstentwicklung	6 min	38° C
Wässerung	2 min	38° C
Umkehrbad	2 min	38° C
Farbentwickler	6 min	38° C
Konditionierbad	2 min	38° C
Bleichbad	6 min	38° C
Fixierbad	4 min	38° C
Wässerung	4 min	38° C
Schlußbad	1 min	25° C

Die Verarbeitungsbäder hatten folgende Zusammensetzung:

Erstentwickler:

Wasser	500 ml
Pentatrium-nitrilo-	2,0 g
trimethylenphosphonsäure	
Pentatrium-diäthylen-	2,0 g
triamin-pentaessigsäure	
Kaliumsulfid	30,0 g
Hydrochinonsulfonsaures Kalium	22,0 g

Kaliumcarbonat	33,0 g
1-Phenyl-4-methyl-4-hydroxy-	1,4 g
methyl-3-pyrazolidon	
Natriumbromid	2,2 g
Natriumthiocyanat	1,0 g
Kaliumjodid	4,5 mg
mit Wasser auf 1 Liter auffüllen	
pH-Wert (mit KOH bzw. H ₂ SO ₄	9,60
einstellen)	

Umkehrbad

5	Wasser	800 ml
	Pentatrium-nitrilo-	3,0 g
	trimethylenphosphonsäure	
	Zinnchlorid	1,6 g
10	p-Aminophenol	10,0 mg
	Natriumhydroxid	5,0 g
	Propionsäure	12,0 ml
15	mit Wasser auf 1 Liter auffüllen	
	pH-Wert (mit HCl bzw. NaOH	6,0
	einstellen)	

20

Farbentwickler:

25	Wasser	800 ml
	Pentatrium-nitrilo-	2,0 g
	trimethylenphosphonsäure	
	Natriumsulfit	7,0 g
30	Phosphorsäure (85 %ig)	8,7 ml

35	Kaliumbromid	1,0 g
	Kaliumjodid	30,0 mg
	Kaliumhydroxid (45 %ige Lösung)	40,0 ml
	Citrazinsäure	1,25 g
40	N-ethyl-N-(2-methansulfon-	11,0 g
	amidoethyl)-2-methyl-1,4-	
	phenylendiamin sesquisulfat	
45	3,6-dithiooctan-1,8-diol	1,0 g
	mit Wasser auf 1 Liter auffüllen	
	pH-Wert (mit KOH bzw. H ₂ SO ₄	11,75 g
50	einstellen)	

Konditionierbad:

55

	Wasser	800 ml
	Ethylendiamintetraessigsäure	8,0 g
5	Natriumsulfit	12,0 g
	Thioglycerin	0,4 ml
	mit Wasser auf 1 Liter auffüllen	
10	pH-Wert (mit KOH bzw. H_2SO_4 einstellen)	6,15

15 Bleichbad G:

	Wasser	500 ml
20	Eisen-(III)-Salz der Nitrilodiessigmonopropionsäure	88,0 g
	Nitrilodiessigmonopropionsäure	7,0 g
	Kaliumbromid	78,0 g
25	Bromwasserstoffsäure (48 gew.-%ig)	33,0 ml

30	Kaliumnitrat	25,0 g
	mit Wasser auf 1 Liter auffüllen	
	pH-Wert (mit Ammoniak bzw. HBr einstellen)	5,0

35 Fixierbad:

40	Wasser	500 ml
	Ammoniumthiosulfatlösung (58 gew.-%ig)	94,0 ml
45	Ethylendiamintetraessigsäure	0,8 g
	Natriumdisulfit	8,0 g
	mit Wasser auf 1 Liter auffüllen	
50	pH-Wert (mit Ammoniak bzw. H_2SO_4 einstellen)	7,2

55 Stabilisierbad:

Wasser 900 ml
 Formalin (37 gew.-%ig) 6,0 ml
 Polyoxyethylen-p-monononyl-
 phenylether 0,5 ml
 mit Wasser auf 1 Liter auffüllen

Das Ergebnis bezüglich Restsilber ist der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Beispiel 8 (Vergleich)

Die Belichtung und Verarbeitung erfolgten wie in Beispiel 7 beschrieben. Mit Ausnahme des Bleichbades hatten alle Verarbeitungsbäder die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 7.

Bleichbad H:

Wasser 500 ml
 Eisen-(III)-Salz der Nitrilodiessigmonopropionsäure 88,0 g
 Nitrilodiessigmonopropionsäure 7,0 g
 Kaliumbromid 78,0 g
 Bromwasserstoffsäure (48 gew.-%ig) 33,0 ml
 Kaliumnitrat 25,0 g
 mit Wasser auf 1 Liter auffüllen
 pH-Wert (mit Ammoniak bzw. HBr 6,0
 einstellen)

Das Ergebnis der Restsilberbestimmung ist der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Beispiel 9 (Vergleich)

Die Belichtung und Verarbeitung erfolgten wie in Beispiel 7 beschrieben. Mit Ausnahme des Bleichbades hatten alle Verarbeitungsbäder die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 7.

Bleichbad I

Wasser 500 ml
 Ammonium-Eisen-(III)-EDTA 124,0 g
 Ethylendiamintetraessigsäure 10,0 g
 (EDTA)
 Kaliumbromid 78,0 g

Bromwasserstoffsäure (48 gew.-%ig) 33,0 ml
 Kaliumnitrat 25,0 g
 mit Wasser auf 1 Liter auffüllen
 pH-Wert (mit Ammoniak bzw. HBr 5,7
 einstellen)

Das Ergebnis bezüglich Restsilber ist der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

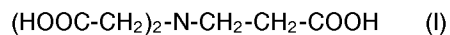
Bleichbad	Anzeige des Silberdetektors*
G	4
H	9
I	4

* Werte über 6 zeigen das Vorhandensein von Restsilber an.

Wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, entspricht die Bleichwirkung des erfindungsgemäßen Bleichbades G mit einem biologisch abbaubaren Komplexbildner der Bleichwirkung des üblichen Bleichbades I mit dem biologisch schwer abbaubaren Komplexbildner EDTA. Das Bleichbad H, das im wesentlichen wie Bleichbad G zusammengesetzt ist, aber einen für EDTA-Bleichbäder üblichen pH-Wert besitzt, bleicht dagegen nur ungenügend.

Patentansprüche

1. Bleichbad, das (1) einen Eisen (III)-komplex, dessen Komplexbildner zu wenigstens 20 Mol-% der Formel I



entspricht, enthält, und

(2) auf einen pH-Wert x eingestellt ist, wobei $6,0 > x > 4,5$ gilt.

2. Bleichbad nach Anspruch 1, dessen Komplexbildner zu wenigstens 80 Mol-% der Formel I entspricht,
3. Bleichbad nach Anspruch 1 mit einem Überschuß an freiem Komplexbildner von 1 bis 120 Mol-%.
4. Bleichbad nach Anspruch 1, das Thiosulfat höchstens in einer Menge enthält, die zum Fixieren des nicht entwickelten Silberhalogenids nicht ausreicht.
5. Bleichbad nach Anspruch 1, das frei von Thiosulfat ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 1713

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-4 914 008 (M.KUREMATSU ET AL) * Spalte 3, Zeile 51 - Spalte 4, Zeile 52 *** Spalte 5, Zeile 52 - Zeile 55 *** Anspruch 3 ** - - -	1,2	G 03 C 7/42 G 03 C 5/44
X	EP-A-0 270 217 (KONISHIROKU PHOTO-INDUSTRY CO. LTD.) * Seite 6, Zeile 17 - Zeile 24 *** Seite 9, Zeile 31 - Seite 10, Zeile 6 *** Seite 19, Zeile 10 - Zeile 20 ** - - -	1-2	
Y	WO-A-8 000 624 (KODAK LIMITED) * Seite 2, Zeile 25 - Zeile 29 *** Seite 3, Zeile 32 - Seite 4, Zeile 18 ** - - -	1-5	
Y	EP-A-0 293 729 (KONICA CORPORATION) * Seite 4, Zeile 35 - Seite 5, Zeile 19 *** Seite 6, Zeile 24 - Zeile 35 ** - - - - -	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G 03 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 24 Oktober 91	Prüfer BOLGER W.
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: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			