

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 498 950 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91120702.5**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 7/42**, G03C 7/30

22 Anmeldetag: **02.12.91**

30 Priorität: **13.02.91 DE 4104292**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.08.92 Patentblatt 92/34

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

W-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: **Tappe, Gustav, Dipl.-Ing.**

Kurt-Schumacher-Strasse 84

W-5090 Leverkusen(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)

Erfinder: **Buttner, Peter, Dr.**

Im Käuelchen 16

W-5064 Roesrath 3(DE)

54 **Verarbeitung von farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien.**

57 Ein Verfahren zur Verarbeitung farbfotografischer Silberhalogenidmaterialien mit wenigstens den Schritten bildmäßige Belichtung, Entwicklung und Bleichen und gegebenenfalls einem zwischen Entwicklung und Bleichen vorgesehenen Wässerungsbad oder einem Stoppbad mit einem Bleichbad, das ein Eisen(III)-komplexsalz eines biologisch abbaubaren Komplexbildners enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man

(1) dem Bleichbad, dem Wässerungsbad oder dem Stoppbad eine Verbindung zugibt, die das Oxidationsprodukt von eingeschleppter Entwicklerlösung abfängt und mit dieser zu einer farblosen Substanz reagiert oder

(2) das Bleichbad, das Wässerungsbad oder das Stoppbad mit einem Adsorptionsmittel behandelt oder

(3) beide Maßnahmen durchführt,

verhindert eine Erhöhung der Minimaldichte des farbfotografischen Silberhalogenidmaterials durch in das Bleichbad eingeschleppte Entwicklerlösung bei längerer Benutzung.

EP 0 498 950 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung farbfotografischer Silberhalogenidmaterialien, das eine Erhöhung des Schleiers des fotografischen Materials durch in das Bleichbad eingeschleppte Entwicklerlösung verhindert.

Zum Bleichen des bei der Entwicklung farbfotografischer Materialien entstandenen Silbers verwendet man üblicherweise Eisenkomplexsalze von Aminopolycarbonsäuren, beispielsweise das Eisenammoniumkomplexsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie; 4. Aufl., Bd. 18, S. 463). Dieser und ähnliche, ebenfalls verwendete Komplexbildner sind biologisch nur sehr langsam abbaubar.

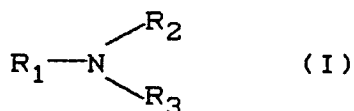
Bei der Verwendung von Bleichbädern mit biologisch leicht abbaubaren Komplexbildnern kommt es nach längerer Benutzung zu einer Erhöhung der Minimaldichte des fotografischen Materials. Eine der möglichen Ursachen für diese unerwünschte Schleierhöhung ist die Einschleppung von Entwicklerlösung in das Bleichbad. Dieser Vorgang ist in automatischen Entwicklungsprozessen auch bei der Verwendung von Abstreif- oder Abquetschvorrichtungen und der Durchführung einer Wässerung zwischen dem Entwickler und dem Bleichbad nicht vollständig vermeidbar. Die auf diese Weise in das Bleichbad gelangende Entwicklerlösung wird dort langsam oxidiert. Hierbei entstehen relativ hydrophobe und dunkel gefärbte Oxidationsprodukte, die sich in den Minimaldichten selbst in sehr geringer Konzentration bemerkbar machen.

Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung eines für die Verarbeitung farbfotografischer Silberhalogenidmaterialien geeigneten Verfahrens, das ein Bleichbad mit einem biologisch gut abbaubaren Komplexbildner enthält und die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Verarbeitung farbfotografischer Silberhalogenidmaterialien mit wenigstens den Schritten bildmäßige Belichtung, Entwicklung und Bleichen und gegebenenfalls einem zwischen Entwicklung und Bleichen vorgesehenen Wässerungsbad oder einem Stopppbad mit einem Bleichbad, das ein Eisen(III)-komplexsalz eines biologisch abbaubaren Komplexbildners enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man

- (1) dem Bleichbad, dem Wässerungsbad oder dem Stopppbad eine Verbindung zugibt, die das Oxidationsprodukt von eingeschleppter Entwicklerlösung abfängt und mit dieser zu einer farblosen Substanz reagiert oder
- (2) das Bleichbad, das Wässerungsbad oder das Stopppbad mit einem Adsorptionsmittel behandelt oder
- (3) beide Maßnahmen durchführt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Bleichbad, das (1) ein Eisen(III)-komplexsalz, dessen Komplexbildner der Formel I



- R₁ = Carboxy-C₁-C₁₀-alkyl
 R₂ = H, C₁-C₁₀-Alkyl, Carboxy-C₁-C₁₀-alkyl
 R₃ = H, C₁-C₁₀-Alkyl, Carboxy-C₁-C₁₀-alkyl

entspricht, und

- (2) eine Verbindung, die das Oxidationsprodukt von eingeschleppter Entwicklerlösung abfängt und mit dieser zu einer farblosen Substanz reagiert, enthält.

Die Zusätze zum Abfangen des Entwickleroxidaionsproduktes (nachfolgend EOP genannt) gehören den Verbindungsklassen a), b), c) oder d) an:

- a) Sulfit,
- b) Citrazinsäure,
- c) Kuppler mit einer aktivierten Methylengruppe, bei der ein Wasserstoff durch Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl ersetzt ist,
- d) Kuppler, die im Bleichbad instabile oder sehr leicht wasserlösliche Farbstoffe bilden.

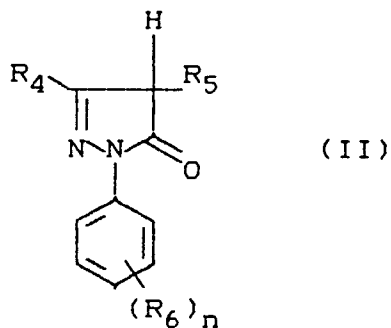
Citrazinsäure ist beschrieben durch E. Klingsberg in The Chemistry of Heterocyclic Compounds "Pyridine and Derivates Part one", S. 293, Interscience Publications Inc., New York.

Als farblos kuppelnde Komponente gemäß Punkt c) 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.

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.

Geeignet sind folgende farbloskuppelnde Pyrazolone der allgemeinen Formel II:

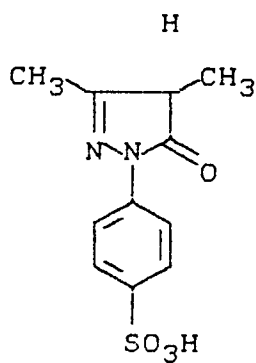


worin

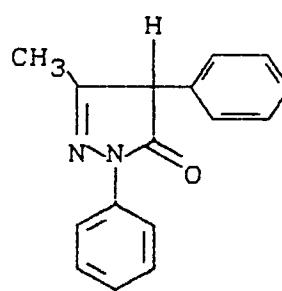
20 R_4, R_5 Alkyl, Alkoxy, Aryl, Carboxy, Carboxyalkyl,
 R_6 Halogen, -CN, -CF₃, Acylamino, Sulfamoyl, Alkylsulfamyl, -SO₃H, Carboxy, Carboxyalkyl und
 n 0-3 bedeuten.

Beispielhaft seien folgende bevorzugte Verbindungen genannt:

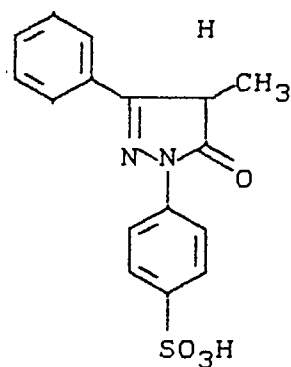
W-1



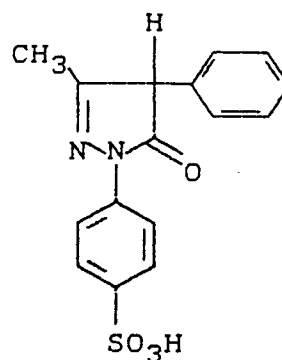
W-2



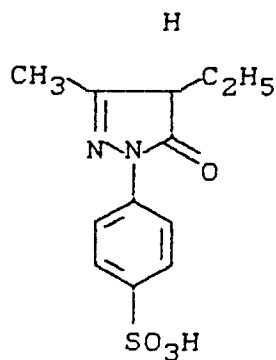
W-3



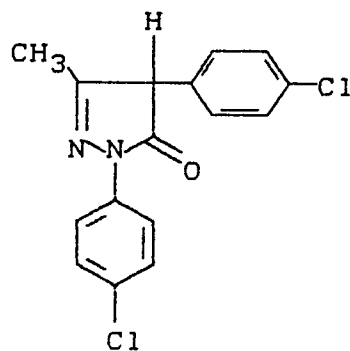
W-4



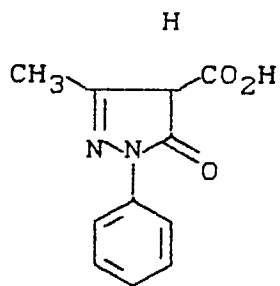
W-5



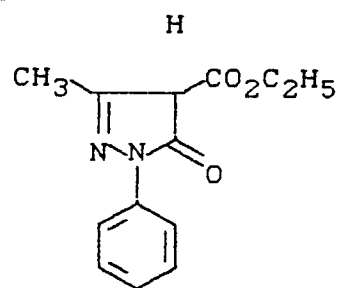
W-6



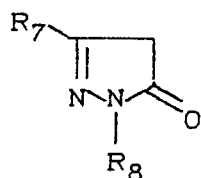
W-7



W-8



Kuppler, die im Bleichbad instabile oder sehr leicht wasserlösliche Farbstoffe bilden, besitzen folgende allgemeine Formel III:



(III)

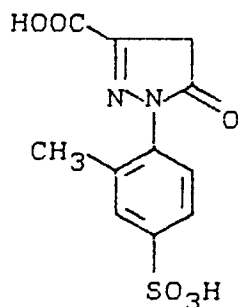
worin

R₇ Alkyl, Carboxy, Carboxyalkyl und

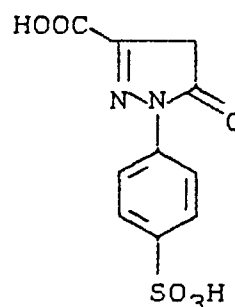
R₈ H, p-Sulfoaryl bedeuten.

Beispielhaft seien genannt:

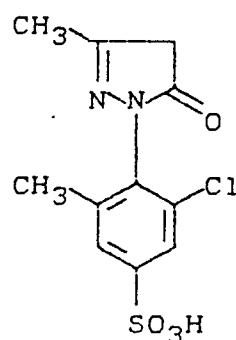
K-1



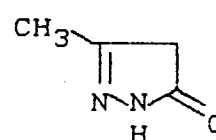
K-2



K-3



K-4



Die genannten Verbindungen zum Abfangen des EOP können auch einem Bad zugesetzt werden, das dem Bleichbad vorausgestellt und dem Entwickler nachgestellt ist. Die Verbindungen werden z.B. mit dem Material in das Bleichbad eingeschleppt.

Die Adsorptionsmittel sind Substanzen, die aufgrund ihrer großen Oberfläche befähigt sind, bestimmte Stoffe an ihrer Grenzfläche selektiv anzureichern. Gebräuchliche Adsorptionsmittel sind in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (4. Aufl., Bd. 2, S. 602 bis 606) beschrieben.

Besonders geeignete Adsorptionsmittel sind alle Formen von Aktivkohle und Adsorptionsharze sowie Mischungen aus diesen Substanzklassen. Bevorzugte Adsorptionsharze sind Polystyrol/Polydivinylbenzol-Harze, z.B. Lewatit MP 500 A und Phenolformaldehyd-Harze, z.B. Duolite S 587.

Zur Erreichung des erfindungsgemäßen Effekts kann das Bleichbad auf beliebige Weise mit den Adsorptionsmitteln in Kontakt gebracht werden. Bei chargenweisen Prozessen kann dies in besonders einfacher Weise in einem Rührkessel mit nachfolgender Filtration geschehen. Bei kontinuierlichen Verarbeitungsprozessen kann der Kontakt durch eine Vorrichtung innerhalb der Entwicklungsmaschine, z.B. den Einbau eines Aktivkohlefilters oder einer mit Adsorptionsharz gefüllten Säule in den Kreislauf des Thermostaten des Bleichbads, oder durch eine Vorrichtung außerhalb der Entwicklungsmaschine, z.B. den Einbau eines Aktivkohlefilters oder einer mit Adsorptionsharz gefüllten Säule in den Kreislauf der Rejuvenierung des Bleichbads, erreicht werden.

Die Behandlung mit Adsorptionsmitteln kann auch an einem Bad vorgenommen werden, das dem Bleichbad vorausgestellt und dem Entwickler nachgestellt ist.

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

Der Zusatz zum Abfangen des EOP wird in einer Konzentration von 0,02 bis 20 g/l verwendet, wobei die Erfindung in einer bevorzugten Form 0,1 bis 5 g/l an EOP-Fänger enthält.

Für die Reinigung von 100 bis 5000 l Bleichbad wird bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens 1 l Adsorptionsmittel eingesetzt. Vorzugsweise lassen sich mit 1 l Adsorptionsmittel 500 bis 1000 l Bleichbad reinigen.

Außer den erfindungsgemäßen Komponenten enthält das Bleichbad in einer bevorzugten Ausführungsform noch folgende Bestandteile:

- freien Komplexbildner,
- Bromid- oder Chlorid-Ionen als Rehalogenierungsmittel,
- Nitrat-Ionen als Korrosionsschutzmittel.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Bleichbad Ammonium-, Lithium-, Natrium- oder Kalium-Ionen enthalten.

Das Bleichbad hat insbesondere einen pH-Wert zwischen 0 und 7.

Vorzugsweise enthält das Bleichbad einen Überschuß von 1 bis 120 Mol-%, vorzugsweise 5 bis 50 Mol-%, bezogen auf den Eisenkomplex, an freiem Komplexbildner.

Im gebrauchsfertigen Zustand enthält das Bleichbad bevorzugt 0,05 bis 2 Mol/l Halogenid und 0,01 bis 2 Mol/l Nitrat.

In einer bevorzugten Form des Bleichbades tragen alle Substituenten des Komplexbildners einen Carboxy-C₁-C₁₀-alkylrest.

In einem Bleichbad für die Colorpapierverarbeitung wird vorzugsweise als Komplexverbindung das Eisen(III)-salz der Nitrilodiessigmonopropionsäure und als EOP-Fänger das 3,4-Dimethyl-1-(4-sulfophenyl)-5-pyrazolon verwendet. Weitere bevorzugte Bestandteile sind Natriumnitrat, Natriumbromid und das Trinatriumsalz der Nitrodiessigmonopropionsäure. In der bevorzugten Ausführungsform hat das Bleichbad einen pH-Wert zwischen 2 und 5.

Der unerwartete und überraschende Effekt der Erfindung liegt darin, daß bei der Kombination der beanspruchten Komplexbildner mit den verwendeten EOP-Fängern ein biologisch leicht abbaubares Bleichbad entsteht, ohne daß es nach längerem Gebrauch zu einer Schleiererhöhung beim fotografischen Material kommt. Der Zusatz des EOP-Fängers muß beim Ansatz des Bleichbades erfolgen. Eine Zugabe des EOP-Fängers zu einem Bleichbad, dessen Zusammensetzung nach längerem Gebrauch schon zu einer erhöhten Schleierbildung beim fotografischen Material führt, zeigt dagegen keine kurzfristig beobachtbare Wirkung.

Im Unterschied dazu ist die Behandlung mit den erfindungsgemäßen Adsorptionsmitteln auch bei einem gebrauchten Bleichbad erfolgreich.

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 fotografischen Silberhalogenidmaterialien wie Colornegativfilmen, Colornegativpapier, Colorumkehrfilmen und Colorumkehrpapier.

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

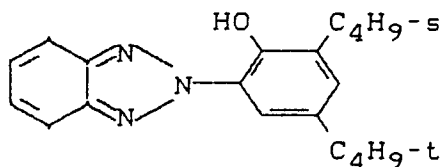
Beispiel 1 (Vergleich)

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.

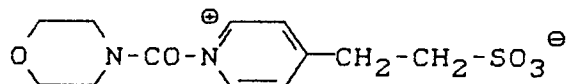
Schichtaufbau

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,

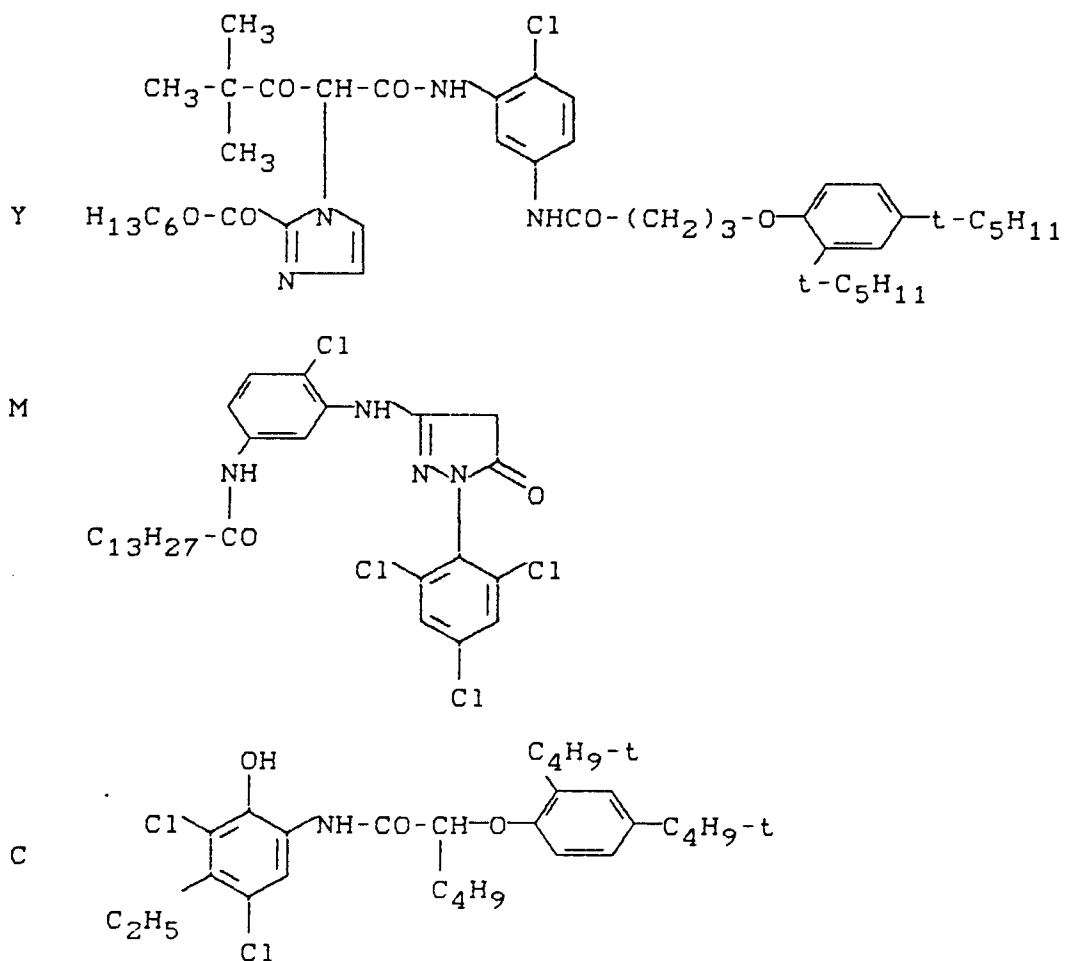
0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 μm) aus 0,45 g AgNO_3 mit
 1,08 g Gelatine
 0,41 g Purpurkuppler M
 0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon
 0,34 g DBP
 0,04 g TKP
 5. Schicht (UV-Schutzschicht)
 1,15 g Gelatine
 0,6 g UV-Absorber der Formel



0,045g 2,5-Dioctylhydrochinon
 0,04 g TKP
 6. Schicht (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:



Das oben beschriebene fotografische Aufzeichnungsmaterial wurde unbelichtet wie folgt verarbeitet;

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

Die einzelnen Verarbeitungsbäder hatten die folgende Zusammensetzung:

Entwickler:

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

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

Stopppbad:

3 gew.-%ige Essigsäure

Bleichbad A:

Wasser	800 ml
Eisen(III)-nitrat.9H ₂ O	30 g
Nitrilodiessigmonopropionsäure	17 g
Natriumbromid	20 g
*Natriumcarbonat	ca. 15 g
Wasser auf	1 Liter

* zur Einstellung auf pH 4

Fixierbad:

Wasser	900 ml
Natriumsulfit	10 g
Ammoniumthiosulfat	100 g

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

Beispiel 2 (Vergleich)

Die Verarbeitung des unbelichteten fotografischen Aufzeichnungsmaterials erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Der Entwickler, das Stopppbad und das Fixierbad hatten die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1.

Bleichbad B:

Wasser	800 ml
Eisen(III)-nitrat.9H ₂ O	30 g
Nitrilodiessigmonopropionsäure	17 g
Natriumbromid	20 g
Entwickler (siehe obiges Rezept)	50 ml
*Natriumcarbonat	ca. 15 g
Wasser auf	1 Liter

* zur Einstellung auf pH 4

Ergebnis siehe Tabelle 1.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Die Verarbeitung des unbelichteten fotografischen Aufzeichnungsmaterials erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Der Entwickler, das Stoppbad und das Fixierbad hatten die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1.

Bleichbad C:

Wasser	800 ml
Eisen(III)-nitrat.9H ₂ O	30 g
Nitrilodiessigmonopropionsäure	17 g
Natriumbromid	20 g
Natriumdisulfit	2 g
Entwickler (siehe obiges Rezept)	50 ml
*Natriumcarbonat	ca. 15 g
Wasser auf	1 Liter

*zur Einstellung auf pH 4

Ergebnis siehe Tabelle 1.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Die Verarbeitung des unbelichteten fotografischen Aufzeichnungsmaterials erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Der Entwickler, das Stoppbad und das Fixierbad hatten die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1.

Bleichbad D:

Wasser	800 ml
Eisen(III)-nitrat.9H ₂ O	30 g
Nitrilodiessigmonopropionsäure	17 g
Natriumbromid	20 g
3,4-Dimethyl-1-(4-sulfophenyl)-5-pyrazolon	2 g
Entwickler (siehe obiges Rezept)	50 ml
*Natriumcarbonat	ca. 15 g
Wasser auf	1 Liter

*zur Einstellung auf pH 4

Ergebnis siehe Tabelle 1.

Beispiel 5 (Vergleich)

Die Verarbeitung des unbelichteten fotografischen Aufzeichnungsmaterials erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Der Entwickler, das Stoppbad und das Fixierbad hatten die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1.

Bleichbad E wurde aus Bleichbad A durch ständige Rejuvenierung (= Aufbereitung) des Bleichbad-Überlaufs an einer Schleppband-Maschine erhalten. In diesem Bleichbad wurden ca. 15 m² des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials pro Liter Bleichbad verarbeitet.

Ergebnis siehe Tabelle 1.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

Die Verarbeitung des unbelichteten fotografischen Aufzeichnungsmaterials erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Der Entwickler, das Stoppbad und das Fixierbad hatten die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1.

Bleichbad F wurde aus Bleichbad E durch Behandlung mit 50 g Aktivkohle (gepulvert, rein) pro Liter Bleichbad erhalten. Dabei wurde die Mischung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert.

Ergebnis siehe Tabelle 1.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

Die Verarbeitung des unbelichteten fotografischen Aufzeichnungsmaterials erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Der Entwickler, das Stoppbad und das Fixierbad hatten die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1.

Bleichbad G wurde aus Bleichbad E durch Behandlung mit Lewatit MP 500 A erhalten. Dabei wurde eine Säule (Ø 25 mm) mit 50 ml des Adsorptionsharzes beschickt. Das Bleichbad wurde auf die Säule gegeben und lief mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 6 l Bleichbad pro Stunde durch das Adsorptionsharz.

Ergebnis siehe Tabelle 1.

Tabelle 1

Bleichbad	Rot	Grün	Blau
	(Minimaldichten x 100)		
A	9	11	11
B	12	14	12
C	9	11	11
D	9	11	11
E	14	16	14
F	9	11	11
G	9	11	11

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß der im Gebrauchszustand im Bleichbad enthaltene Entwickler (Bad B im Vergleich zu Bad A) zu erhöhten Minimaldichten führt. Ebenfalls erhöhte Minimaldichten zeigt das "gebrauchte" Bleichbad E.

Durch die Zugabe der erfindungsgemäßen EOP-Fänger beim Ansetzen des Bleichbades oder die Behandlung des gebrauchten Bleichbades mit den erfindungsgemäßen Adsorptionsmitteln wird die Erhöhung des Schleiers verhindert bzw. rückgängig gemacht.

Bei den Beispielen 1 bis 4 (Bleichbäder A, B, C und D) wurden die Minimaldichten nach einer Standzeit der Bleichbäder von 5 Tagen gemessen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verarbeitung farbfotografischer Silberhalogenidmaterialien mit wenigstens den Schritten bildmäßige Belichtung, Entwicklung und Bleichen und gegebenenfalls einem zwischen Entwicklung und

Bleichen vorgesehenen Wässerungsbad oder einem Stopfbad mit einem Bleichbad, das ein Eisen(III)-komplexsalz eines biologisch abbaubaren Komplexbildners enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man

(1) dem Bleichbad, dem Wässerungsbad oder dem Stopfbad eine Verbindung zugibt, die das Oxidationsprodukt von eingeschleppter Entwicklerlösung abfängt und mit dieser zu einer farblosen Substanz reagiert oder

(2) das Bleichbad, das Wässerungsbad oder das Stopfbad mit einem Adsorptionsmittel behandelt oder

(3) beide Maßnahmen durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zugegebene Verbindung einer der Klassen a), b), c) oder d) angehört:

a) Sulfit,

b) Citrazinsäure,

c) Kuppler mit einer aktivierten Methylengruppe, bei der ein Wasserstoff durch Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl ersetzt ist,

d) Kuppler, die im Bleichbad instabile oder sehr leicht wasserlösliche Farbstoffe bilden.

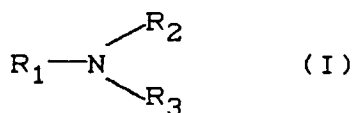
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der zugegebenen Verbindung um das 3,4-Dimethyl-1-(4-sulphophenyl)-5-pyrazolon handelt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmittel einer der Klassen a) oder b) angehört:

a) Aktivkohle

b) Adsorptionsharze

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der biologisch abbaubare Komplexbildner des Eisen(III)-komplexsalzes der Formel I



R₁ = Carboxy-C₁-C₁₀-alkyl

R₂ = H, C₁-C₁₀-Alkyl, Carboxy-C₁-C₁₀-alkyl

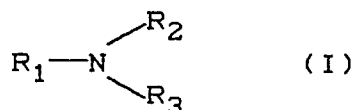
R₃ = H, C₁-C₁₀-Alkyl, Carboxy-C₁-C₁₀-alkyl

entspricht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß alle Substituenten des Komplexbildners der Formel I einen Carboxy-C₁-C₁₀-alkylrest tragen.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Komplexbildner der Formel I um die Nitrilodiessigmonopropionsäure handelt.

8. Bleichbad, das (I) ein Eisen(III)-komplexsalz, dessen Komplexbildner der Formel I



R₁ = Carboxy-C₁-C₁₀-alkyl

R₂ = H, C₁-C₁₀-Alkyl, Carboxy-C₁-C₁₀-alkyl

R₃ = H, C₁-C₁₀-Alkyl, Carboxy-C₁-C₁₀-alkyl

entspricht, und

(2) eine Verbindung, die das Oxidationsprodukt von eingeschleppter Entwicklerlösung abfängt und

mit dieser zu einer farblosen Substanz reagiert, enthält.

9. Bleichbad nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß im Bleichbad noch folgende Bestandteile enthalten sind:

- 5 - freier Komplexbildner,
 - Bromid- oder Chlorid-Ionen als Rehalogenierungsmittel,
 - Nitrat-Ionen als Korrosionsschutzmittel.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 12 0702

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-4 204 867 (K. KÜFFNER ET AL)	1,2	G03C7/42
Y	* Spalte 1, Zeile 33 - Zeile 40 *	3	G03C7/30

Y	EP-A-0 358 037 (AGFA-GEVAERT AKTIENGESELLSCHAFT)	3	
A	* Seite 3, Zeile 10 - Seite 5, Zeile 51 *	1,2,5-9	

A	EP-A-0 364 845 (AGFA-GEVAERT AKTIENGESELLSCHAFT)	1,2	
	* Seite 3, Zeile 5 - Zeile 37 *		

P,X	WO-A-9 117 478 (KODAK LIMITED)	1,4	
	* Ansprüche 1-8 *		

X	EP-A-0 128 720 (LINKOPIA EK FÖR/KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY CO LTD.)	1,4	
	* Seite 9, Zeile 26 - Seite 10, Zeile 22 *		

X	US-A-3 579 287 (X. KOWALSKI)	8	
	* Beispiel V *		

A	WO-A-8 000 624 (KODAK LIMITED)	5-9	
	* das ganze Dokument *		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	22 APRIL 1992	BOLGER W.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			