

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 006 408 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.06.2000 Patentblatt 2000/23

(51) Int. Cl.⁷: **G03C 5/44**, G03C 5/395

(21) Anmeldenummer: **99123138.2**

(22) Anmeldetag: **19.11.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **01.12.1998 DE 19855330**

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Kirsten, Nikolaus**
51109 Köln (DE)
• **Wernicke, Ubbo, Dr.**
51503 Rösrath (DE)

(54) **Bleichbad für fotografisches Schwarz-Weiss-Material**

(57) Ein Bleichbad für fotografische Schwarz-Weiß-Silberhalogenidmaterialien mit einem pH-Wert von 0,4 bis 4 und Permanganat-Ionen als Bleichmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es kondensierte Phosphate enthält, zeichnet sich durch eine hohe Bleichgeschwindigkeit bei gleichzeitiger guter Haltbarkeit der Bleichlösung aus.

EP 1 006 408 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Bleichbad für schwarz-weiß-fotografisches Silberhalogenidmaterial.

5 [0002] Bei der Verarbeitung von Schwarz-Weiß-Umkehrmaterialien sowie in der Mikrografie und im grafischen Bereich werden zum Bleichen des entwickelten Silbers Bleichbäder verwendet, die als Oxidationsmittel eine stark saure Kaliumdichromatlösung mit etwa 7,5 g $K_2Cr_2O_7/l$ enthalten. Beim Bleichvorgang entsteht ein lösliches Silbersalz, z.B. Silbersulfat (Ag_2SO_4), das aus der fotografischen Schicht ausgewaschen wird.

[0003] Aus ökologischen Gründen ist es notwendig geworden, die Dichromatmenge zu vermindern oder vorzugsweise dichromathaltige Bleichbäder ganz zu vermeiden.

10 [0004] Substanzen mit ähnlich hohem elektrochemischen Oxidationspotential wie Dichromat, beispielsweise Salze des vierwertigen Cers, des siebenwertigen Mangans, des dreiwertigen Eisens sowie Persulfatlösungen sind ungeeignet, weil sie metallisches Silber selbst bei hoher Konzentration nur langsam oxidieren (Bleichzeiten von mehr als 10 Minuten) oder weil sie, wie im Falle des siebenwertigen Mangans, zwar ausreichend aktiv, in Lösung jedoch so instabil sind, daß sie sich nach kurzer Zeit zersetzen und an den Tankwänden, in den Schläuchen, an allen Geräteteilen und
15 auf den Filmen Braunstein abscheiden.

[0005] Die genannten Oxidationsmittel in Kombination mit bekannten Bleichbeschleunigern z.B. Thioglycerin einzusetzen, führt ebenfalls nicht zum Erfolg, da die Bleichzeiten weiterhin über 10 Minuten liegen. Außerdem erfordert diese Verfahrensweise ein zusätzliches Bad (Vorbäd), weil Schwefelverbindungen wie Thioglycerin von den Oxidationsmitteln in einem gemeinsamen Bad sofort oxidiert und damit unwirksam würden.

20 [0006] Aufgabe der Erfindung war daher die Bereitstellung eines Bleichbades für SchwarzWeiß-Silberhalogenidmaterialien, das eine Bleichung in angemessener Zeit (<10 Minuten) gestattet, stabil ist und im regenerierten Dauerbetrieb benutzt werden kann. Weiterhin soll das Bleichbad dichromatfrei sein.

[0007] Wie bereits oben erwähnt, besitzen Permanganat-Ionen zwar eine gute Bleichwirkung, zersetzen sich in Lösung jedoch leicht unter der Bildung von Braunstein.

25 [0008] Versuche, Permanganatlösungen mit Salzen von Metallen der 1. oder 2. Nebengruppe des Periodensystems zu stabilisieren zeigen zwar eine Wirkung; jedoch reicht die erzielte Stabilität der Lösung für den Einsatz in der Praxis nicht aus (US-A-5 716 767).

[0009] Die Stabilisierung von Permanganat-Ionen in Lösung durch handelsübliche Komplexbildner wie Polycarbonsäuren oder Phosphonsäuren in Analogie zu Eisenionen scheitert an der Instabilität der Komplexbildner in Gegenwart
30 von Permanganat-Ionen.

[0010] Neuere Untersuchungen haben nun gezeigt, daß bei der Verwendung von Permanganat-Ionen als Bleichmittel eine hohe Bleichgeschwindigkeit und eine geringe Braunsteinbildung in der Silberhalogenidemulsionsschicht nur bei einem niedrigen pH-Wert möglich ist. Bei niedrigem pH-Wert ist die Haltbarkeit der Bleichlösung unzureichend.

35 [0011] Es wurde weiterhin beobachtet, daß ein Bleichbad mit Permanganat-Ionen als Bleichmittel bei einem pH-Wert von 1,6 weniger stabil ist, wenn der pH-Wert mit Schwefelsäure eingestellt wird, als wenn er mit Phosphorsäure eingestellt wird. Offenbar stabilisieren die Phosphationen das Bleichbad. Bei höheren Konzentrationen wird jedoch die Bleichwirkung behindert, ohne daß die Haltbarkeit bereits ausreichend wäre.

[0012] In dieser komplexen Situation wurde überraschenderweise gefunden, daß besonders kondensierte Phosphate eine stabilisierende Wirkung auf Permanganatlösungen haben und die Braunsteinbildung deutlich verzögern,
40 ohne daß die Bleichwirkung beeinträchtigt wird.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Bleichbad für fotografische Schwarz-Weiß-Silberhalogenidmaterialien mit einem pH-Wert von 0,4 bis 4 und Permanganat-Ionen als Bleichmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es kondensierte Phosphate enthält.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat das Bleichbad einen pH-Wert von 1 bis 2.

45 [0015] Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Konzentration der kondensierten Phosphate im Bleichbad die 2- bis 10-fache Menge des Gewichtes der eingesetzten Permanganatmenge beträgt.

[0016] Daher enthält das Bleichbad in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung 0,5 bis 10 g/l Permanganat und 1 bis 100 g/l kondensierte Phosphate. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Bleichbad 1 bis 4 g/l Permanganat und 5 bis 30 g/l kondensierte Phosphate.

50 [0017] Weiterhin ist es bevorzugt, wenn der pH-Wert eines solchen Bleichbades mit Schwefelsäure oder Hydrogensulfat eingestellt wird.

[0018] Unter kondensierten Phosphaten versteht man eine Gruppe von - aufgrund ihrer Herstellung auch Schmelz- oder Glühphosphate genannten - Phosphaten, die sich von sauren Salzen der Orthophosphorsäure durch Kondensation ableiten lassen. Kondensierte Phosphate oder Polyphosphate enthalten mehr als ein Phosphoratom pro Molekül.

55 [0019] Die kondensierten Phosphate lassen sich in die ringförmigen Metaphosphate $M^I_n(PO_3)_n$ und die kettenförmigen Polyphosphate $M^I_{n+2}P_nO_{3n+1}$ bzw. $M^I_nH_2P_nO_{3n+1}$ einteilen (M^I = einwertiges Metall oder Ammonium, $n = 3, 4, 5$ usw.). Sie bestehen aus PO_4 -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffatome verknüpft sind.

[0020] Die Herstellung der kondensierten Phosphate ist bekannt und z.B. in Ullmanns Encyklopädie der techni-

schen Chemie, 4. Auflage (1979), Band 18, Seite 328 beschrieben. Von besonderer technischer Bedeutung ist die thermische Dehydratisierung von Natriumdihydrogenphosphat. Man erhält in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen verschiedene Polyphosphate.

[0021] Beispiele für mittel- bis hochmolekulare Polyphosphate sind das Grahamsche Salz, das Maddrellsche Salz und das Kurroische Salz.

[0022] Als besonders vorteilhaft für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Bleichbad hat sich ein Gemisch aus hochmolekularen, kettenförmigen Polyphosphaten mit einem geringen Anteil (ca. 5 bis 10 Gew.-%) an Metaphosphat erwiesen. Solche Gemische sind auch als Calgon® (Marke der Firma Benckiser GmbH) oder in den USA unter der Bezeichnung Hexametaphosphat bekannt.

[0023] In der Praxis hat es sich bewährt, das Bleichbad bzw. den Regenerator aus wenigstens zwei Konzentraten anzusetzen. Konzentrat A enthält Permanganat-Ionen und kondensierte Phosphate und ist auf einen pH-Wert ≥ 6 eingestellt. Konzentrat B enthält Schwefelsäure oder Hydrogensulfat in einer Menge, um den pH-Wert des Bleichbades auf 0,4 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2, einzustellen.

[0024] Als Bleichmittel wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung Kaliumpermanganat verwendet.

[0025] Ein Beispiel für ein besonders bevorzugtes Bleichbad ist nachfolgend angegeben:

Wasser	700 ml
M 19 (Natriumkaliumhexametaphosphat)	20 g
Kaliumpermanganat	2 g
Schwefelsäure (20 Gew.-%)	27 ml
auffüllen mit Wasser auf 1000 ml (pH = 1,4)	

Beispiele

[0026] Ein handelsüblicher Schwarz-Weiß-Film, z.B. Agfapan APX-100 wurde mit einem Graustufenkeil belichtet, bei 20°C 8 Minuten in einem handelsüblichen Schwarz-Weiß-Entwickler (z.B. Refinal) entwickelt, fixiert, gewässert und getrocknet.

[0027] So hergestellte Graustufenkeile wurden anschließend mit Bleichbädern verschiedener Zusammensetzung behandelt und die Zeit bestimmt, die erforderlich ist, um das metallische Silber des Graustufenkeils komplett zu bleichen, d.h. bis nur noch die klare Unterlage des Films sichtbar war (Versuchsreihe C).

[0028] Bei dem Bleichprozess wurden die Parameter wie Temperatur und Agitation konstant gehalten. Der pH-Wert wurde jeweils eingestellt und die nachfolgend angegebenen Konzentrationen an Wirkstoffen vorgegeben.

[0029] Weiterhin wurde die Stabilität der Tanklösungen untersucht (Versuchsreihe A). Dazu wurden die Lösungen in PE-Flaschen gefüllt und über einen Zeitraum von 42 Tagen bei Raumtemperatur gelagert. Je nach Grad der Stabilisierung des Permanganats bildet sich mehr oder weniger Braunstein an den Flaschenwänden. Die Stärke der Ablagerungen dient somit als Maß für die Stabilität der Tanklösungen.

[0030] Zusätzlich wurde auch noch die Braunsteinbildung während des Bleichvorgangs überprüft (Versuchsreihe B). Gleichzeitig zur Oxidation des Bildsilbers bildet sich Braunstein in der Filmschicht. Die Stärke der Braunsteinbildung ist ebenfalls vom Grad der Stabilisierung des Permanganats abhängig.

[0031] Bei allen Versuchen wurde im Bleichbad eine Kaliumpermanganat-Konzentration von 2 g/l eingestellt.

Tabelle

Versuchsreihe		A Braunsteinbildung → Flaschenwand	B Braunsteinbildung → Schicht	C Bleichzeit
pH-Reihe H ₂ SO ₄				
1a	pH= 1,0	■■■■■	■■■■	1'30"
1b	pH= 2,0	■■■■■	■■■■■	2'00"
1c	pH= 3,0	■■■■■	■■■■■	4'50"
pH-Reihe H ₃ PO ₄				
2a	pH= 1,0	■■■■■	■■■	2'10"
2b	pH= 2,0	■■■■	■■■■■	3'10"
2c	pH= 3,0	■■■■■	■■■■■	Über 5'00"
KH ₂ PO ₄ -Reihe mit pH= 1,6 (H ₂ SO ₄)				
3a	5 g/l	■■■■■	■■■■	1'40"
3b	10 g/l	■■■	■■■	1'50"
3c	20 g/l	■■■	■■■	2'10"
3d	40 g/l	■■	■■	2'30"
pH-Reihe H ₂ SO ₄ mit c(KH ₂ PO ₄)= 20 g/l				
4a	pH= 1,0	■■■■■	■■	2'10"
4b	pH= 1,6	■■■	■■■	2'10"
4c	pH= 2,0	■■	■■■■	2'20"
4d	pH= 4,0	■	■■■■■	über 5'00"
M19-Reihe (Erfindung) mit pH= 1,6 (H ₂ SO ₄)				
5a	5 g/l	■■	■■■	1'40"
5b	10 g/l	■	■■	2'00"
5c	20 g/l	-	■	2'10"
Legende: <u>Stärke der Braunsteinbildung</u> - keine ■ minimal ■■ leicht ■■■ deutlich ■■■■ stark ■■■■■ sehr stark				

Patentansprüche

1. Bleichbad für fotografische Schwarz-Weiß-Silberhalogenidmaterialien mit einem pH-Wert von 0,4 bis 4 und Permanganat-Ionen als Bleichmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es kondensierte Phosphate enthält.
2. Bleichbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 4 g/l Permanganat und 5 bis 30 g/l kondensierte Phosphate enthält.
3. Bleichbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Bleichmittel Kaliumpermanganat enthält.
4. Bleichbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als kondensierte Phosphate ein Gemisch aus hochmolekularen, kettenförmigen Polyphosphaten mit einem geringen Anteil (ca. 5 bis 10 Gew.-%) an Metaphosphat enthält.
5. Bleichbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichbad bzw. dessen Regenerator aus wenigstens zwei Konzentraten A und B angesetzt wird.
6. Bleichbad nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrat A Permanganat-Ionen und kondensierte Phosphate enthält und auf einen pH-Wert ≥ 6 eingestellt ist.
7. Bleichbad nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrat B Schwefelsäure oder Hydrogensulfat in einer Menge enthält, um den pH-Wert des Bleichbades auf 0,4 bis 4 einzustellen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 3138

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, A	US 5 716 767 A (WERNICKE UBBO ET AL) 10. Februar 1998 (1998-02-10) * see whole document * -----	1-7	G03C5/44 G03C5/395
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 13. März 2000	Prüfer Okunowski, F
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 3138

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-03-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5716767 A	10-02-1998	DE 19549103 A	03-07-1997
		FR 2743159 A	04-07-1997
		GB 2308671 A,B	02-07-1997

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82