

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 172 691 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

**16.01.2002 Patentblatt 2002/03**

(51) Int Cl.7: **G03C 7/28**, G03C 7/42

(21) Anmeldenummer: **00810614.8**

(22) Anmeldetag: **12.07.2000**

(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**

(71) Anmelder: **ILFORD Imaging Switzerland GmbH  
1723 Marly 1 (CH)**

(72) Erfinder: **Favre, Pierre, Dr.  
1723 Marly (CH)**

(54) **Verfahren zur Verarbeitung photographischer Silberfarbbleichmaterialien und dafür geeignete Bleichzubereitungen**

(57) Es wird ein Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien beschrieben, in dem das belichtete und entwickelte Material mit wässrigen Bleichzubereitungen behandelt wird, die

- a) eine Säurekomponente
- b) ein Silberkomplexierungsmittel
- c) einen oder mehrere Bleichkatalysatoren
- d) gegebenenfalls ein Oxidationsschutzmittel
- e) gegebenenfalls ein wasserlösliches Oxidationsmittel
- f) gegebenenfalls einen Bleichbeschleuniger

enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure-

komponente aus einer Hauptsäurekomponente in einer Menge von 0.1 bis 2.0 Mol / l und einer Zusatzsäurekomponente in einer Menge von 0.5 bis 80 Molprozent bezogen auf die Hauptsäurekomponente besteht, worin die Hauptsäurekomponente aus starken anorganischen Säuren oder starken organischen Sulfonsäuren oder deren Mischungen besteht und die Zusatzsäurekomponente aus organischen, insbesondere aromatischen Sulfonsäuren oder deren Mischungen zusammengesetzt ist.

**EP 1 172 691 A1**

## Beschreibung

### Technisches Gebiet

5 **[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf ein neues Verfahren zur Verarbeitung belichteter und entwickelter Silberfarbbleichmaterialien und für dieses Verfahren geeignete Zubereitungen in Form von gebrauchsfertigen wässrigen Lösungen oder von mit Wasser verdünnbaren Konzentraten in flüssiger oder fester Form.

### Stand der Technik

10 **[0002]** Für die Verarbeitung von Silberfarbbleichmaterialien benötigt man im allgemeinen vier Verfahrensschritte:

- (A) Entwicklung des latenten Silberbildes
- (B) Farbbleichung an den metallisches Silber enthaltenden Bildstellen
- 15 (C) Silberbleichung zur Umwandlung des Restsilberbildes in komplexe, lösliche Silberverbindungen
- (D) Fixierung durch Herauslösung und Entfernung aller im Material enthaltenen Silberverbindungen

**[0003]** Es sind mehrere Verfahren beschrieben worden, die eine Verkürzung dieser Verfahrenssequenz ermöglichen. Beispielsweise können die Verfahrensschritte (B) und (C), (C) und (D) oder (B), (C) und (D) kombiniert werden. Am gebräuchlichsten ist die Kombination der Verfahrensschritte (B) und (C).

20 **[0004]** Die für die Farb- und / oder Silberbleichung oder die kombinierte Bleichung verwendeten Zubereitungen enthalten als wichtigste Bestandteile eine starke Säure, einen Komplexbildner für das Silber und einen Farbbleichkatalysator.

**[0005]** Die für die Farb- und / oder Silberbleichung oder die kombinierte Bleichung verwendeten Zubereitungen (Bäder) sind stark sauer, d. h. sie weisen einen pH-Wert unter 2, insbesondere unter 1 auf. Die Einstellung dieses pH-Wertes erfolgt in der Regel mit einer einzigen starken Säure, in erster Linie einer Mineralsäure wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Perchlorsäure oder Phosphorsäure. Des weiteren können auch starke organische Säuren, beispielsweise Sulfaminsäure, substituierte Sulfaminsäureverbindungen, p-Toluolsulfonsäure oder andere organische Sulfonsäuren verwendet werden.

30 **[0006]** Die Säuren können den Bleichzubereitungen direkt als freie Säuren oder als Addukte mit schwachen Basen zugesetzt werden, wie es in der Patentanmeldung EP 0'034'793 beschrieben worden ist.

**[0007]** Es ist auch möglich, die Verarbeitungszeit durch eine Verkürzung der einzelnen Prozessschritte zu erreichen. Im Bleichschritt, insbesondere bei der kombinierten Farb- und Silberbleichung, verläuft die Bleichung des Farbstoffs im allgemeinen wesentlich schneller als die Silberbleichung, vor allem an Stellen, die die höchste Menge metallischen Silbers nach dem Entwicklungsschritt enthalten. Deshalb ist die Bleichung des metallischen Silbers an diesen Stellen im allgemeinen der geschwindigkeitsbestimmende Faktor, der die Verkürzung des Bleichschritts verhindert.

35 **[0008]** Viele verschiedene Verbindungen wurden schon als Bleichbeschleuniger beansprucht, im allgemeinen quaternäre Ammoniumsalze oder tertiäre Amine. In den Patentanmeldungen DE 2'139'401, DE 2'651'969, DE 2'716'135 und EP 0'517'989 werden wasserlösliche Phosphine als Bleichbeschleuniger beansprucht. Die Wirksamkeit dieser Bleichbeschleuniger hängt sehr stark von den äusseren Bedingungen ab. Des weiteren sind einige der wirksamsten Bleichbeschleuniger sehr kostspielig oder schwer erhältlich.

**[0009]** Im Patent EP 0'517'989 wird beschrieben, dass die Bleichgeschwindigkeit durch den Zusatz von Paradimethylaminopyridin oder Tetramethylpyrazin erhöht wird. Diese Lösung hat aber den Nachteil, dass die verwendeten Substanzen entweder toxisch oder sehr teuer sind.

45 **[0010]** Die heute verwendeten Bleichbäder weisen den Nachteil auf, dass die Geschwindigkeit der Bleichung ungenügend ist. Das führt zu einer unerwünscht langen Behandlungszeit bei relativ tiefer Temperatur oder zu einer starken Korrosivität, hoher Verdunstung und hoher Oxidation bei erhöhter Temperatur und verkürzter Behandlungszeit.

### Beschreibung der Erfindung

50 **[0011]** Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Zubereitungen zur Bleichung photographischer Silberfarbbleichmaterialien, die es gestatten, die Bleichzeit resp. Verarbeitungszeit zu verkürzen und / oder die Bleichtemperatur resp. Verarbeitungstemperatur zu erniedrigen.

**[0012]** Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Zubereitungen zur Bleichung photographischer Silberfarbbleichmaterialien, die es gestatten, ohne Verwendung von Bleichbeschleunigern gleiche oder kürzere Bleichzeiten bei gleicher Temperatur im Vergleich zu bekannten, Bleichbeschleuniger enthaltende Zubereitungen zu erreichen.

**[0013]** Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung kostengünstiger Zubereitungen ohne Bleichbeschleuni-

ger zur Bleichung photographischer Silberfarbbleichmaterialien, die weitere Vorteile beispielweise bezüglich Ökologie, Toxizität, Ökotoxizität, Löslichkeit, Stabilität und Ausnützbarkeit aufweisen.

**[0014]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Konzentrate und Teilkonzentrate zur Herstellung der gebrauchsfertigen wässrigen Bleichzubereitungen.

**[0015]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien, indem das belichtete und entwickelte Material mit wässrigen Bleichzubereitungen behandelt wird.

**[0016]** Es wurde nun überraschend gefunden, dass besonders hohe Bleichgeschwindigkeiten bei Silberfarbbleichmaterialien und gleichzeitig kostengünstige Lösungen erhalten werden, wenn die Säurekomponente der Bleichzusammensetzungen ein Gemisch einer Hauptsäurekomponente mit mindestens einer Zusatzsäurekomponente ist, wobei diese Zusatzsäurekomponente organische Sulfonsäuren enthält.

**[0017]** Die Erfindung ist gleichermaßen geeignet für getrennte Farb- und Silberbleichbäder wie auch für kombinierte Farb- und Silberbleichbäder.

**[0018]** Solche erfindungsgemässen Bleichzubereitungen enthalten

- a) eine Hauptsäurekomponente und eine Zusatzsäurekomponente
- b) ein Silberkomplexierungsmittel
- c) einen oder mehrere Bleichkatalysatoren
- d) gegebenenfalls ein Oxidationsschutzmittel
- e) gegebenenfalls ein wasserlösliches Oxidationsmittel
- f) gegebenenfalls einen Bleichbeschleuniger.

**[0019]** Die Hauptsäurekomponente dient zur Einstellung des pH-Wertes des Bleichbads auf einen Wert  $< 2$ , vorzugsweise  $< 1$ . Bevorzugt als Hauptsäurekomponente sind starke anorganische Säuren, wie beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Halogenwasserstoffsäuren oder Perchlorsäure, Sulfaminsäure oder substituierter Sulfaminsäureverbindungen, oder starke organische Sulfonsäuren wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure; oder Mischungen dieser Säuren.

**[0020]** Die Zusatzsäurekomponente hat den Zweck, die Bleichgeschwindigkeit zu erhöhen. Die Säuren der Zusatzsäurekomponente sind organische Sulfonsäuren, bevorzugt aromatische Sulfonsäuren. Diese aromatischen Sulfonsäuren können Monosulfonsäuren oder Polysulfonsäuren sein, sie können weiter unsubstituiert oder substituiert sein. Bevorzugte Substituenten sind Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl; Halogen wie Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl oder mit Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen substituiertes Hydroxyl; unsubstituiertes Carboxyl oder mit Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen substituiertes Carboxyl oder Cyan. Die Säuren der Zusatzsäurekomponente sind verschieden von denjenigen der Hauptsäurekomponente.

**[0021]** Beispiele solcher organischer Sulfonsäuren sind Benzolsulfonsäure, p-Chlorbenzolsulfonsäure, p-Hydroxybenzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Xylolsulfonsäure, 2-Mesitylensulfonsäure, 2-Naphthalinsulfonsäure, 1-Naphthalinsulfonsäure, 1-Hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 1-Hydroxy-4-naphthalinsulfonsäure, 1,5-Naphthalindisulfonsäure und 1-Hydroxy-3,6-naphthalindisulfonsäure. Diese Säuren können als freie Säuren oder als ihre Salze, insbesondere anorganische, in die Bleichzubereitungen eingebracht werden.

**[0022]** Die Menge der Säuren der Zusatzsäurekomponente beträgt 0.5 bis 80 Molprozent der Menge der Säuren der Hauptsäurekomponente, bevorzugt 2 bis 50 Molprozent davon.

**[0023]** Bevorzugte Säuren der Zusatzsäurekomponente sind p-Toluolsulfonsäure, 1-Naphthalinsulfonsäure und 2-Naphthalinsulfonsäure oder deren Mischungen.

**[0024]** Besonders bevorzugt als Zusatzsäurekomponente ist eine Mischung von p-Toluolsulfonsäure mit 2-Naphthalinsulfonsäure.

**[0025]** Die für die Farbbleichung verwendeten Bäder enthalten als wichtigste Bestandteile neben dem erfindungsgemässen Gemisch einer Hauptsäurekomponente und einer Zusatzsäurekomponente einen Komplexbildner b) für das Silber und einen oder mehrere Farbbleichkatalysatoren c).

**[0026]** Als Farbbleichkatalysatoren werden in erster Linie Diazinverbindungen wie Pyrazin, Chinoxalin oder Phenazin und deren Abkömmlinge verwendet. Geeignete Bleichkatalysatoren sind beispielsweise in den Patentanmeldungen DE 735'672, DE 1'547'720, DE 2'144'297, DE 2'144'298, DE 2'722'776 und DE 2'722'777 beschrieben worden.

**[0027]** Ein geeigneter Komplexbildner für das Silber ist beispielsweise Thioharnstoff. Günstige Ergebnisse erhält man, wenn ein wasserlösliches Iodid, vorzugsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumiodid, verwendet wird, wie dies beispielsweise im Patent US 3'620'744 beschrieben worden ist: Damit wird die Anreicherung störender Silberkomplexe im Bleichbad verhindert. Dabei muss allerdings ein Oxidationsschutzmittel mitverwendet werden, das die Oxidation des Iodids zu Iod verhindert.

**[0028]** Als Oxidationsschutzmittel d) werden mit Vorteil Reduktone oder wasserlösliche Mercaptoverbindungen verwendet. Geeignete Reduktone sind insbesondere aci-Reduktone mit einer 3-Carbonyliden-(1,2)-Gruppierung wie Re-

duktin, Triose-Redukton oder vorzugsweise Ascorbinsäure. Geeignete Mercaptoverbindungen sind z. B. Thioglycerin oder Verbindungen der Formel  $\text{HS-C}_x\text{H}_{2x}\text{-B}$ , vorzugsweise Verbindungen der Formel  $\text{HS-C}_m\text{H}_{2m}\text{-COOH}$ , worin x eine Zahl zwischen 2 und 12, B eine Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppe und m die Zahl 3 oder 4 bedeuten. Als Oxidationsschutzmittel verwendbare Mercaptoverbindungen sind in den Patentanmeldungen DE 2'258'076 und DE 2'423'814 beschrieben worden. Weitere geeignete Oxidationsschutzmittel sind Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumbisulfidaddukte organischer Carbonylverbindungen, vorzugsweise Alkalimetall- oder Ammoniumbisulfidaddukte von Monoaldehyden mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder von Dialdehyden mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie sie in der Patentanmeldung DE 2'737'142 beschrieben worden sind. Besonders bevorzugt sind das Formaldehydbisulfidaddukt sowie die entsprechenden Addukte von Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Glyoxal, Malondialdehyd und Glutardialdehyd. Gegebenenfalls sind auch die nachfolgend als Bleichbeschleuniger genannten tertiären wasserlöslichen Phosphine gleichzeitig als Oxidationsschutzmittel einsetzbar. Weiter kann auch die Hypophosphorsäure als Oxidationsschutzmittel verwendet werden, wie es im Patent GB 630'222 beschrieben worden ist.

**[0029]** Für Bäder, mit denen der Farbstoff und das Bildsilber gleichzeitig gebleicht werden sollen, oder auch für Bäder, die nur der Silberbleichung dienen, ist der Zusatz eines wasserlöslichen Oxidationsmittels notwendig; ausserdem muss die Konzentration des Farbbleichkatalysators oder der Farbbleichkatalysatoren gegenüber einem einfachen Farbbleichbad wesentlich erhöht werden, wie beispielsweise in der Patentanmeldung DE 2'448'433 beschrieben worden ist.

**[0030]** Als Oxidationsmittel e) werden zweckmässig wasserlösliche aromatische Mononitro- und Dinitroverbindungen sowie Anrachinonsulfonsäurederivate verwendet. Die Verwendung solcher Oxidationsmittel dient neben der Oxidation des Silbers auch zur Beeinflussung des Farbgleichgewichts und zur Erniedrigung der Gradation der im Silberfarbbleichverfahren hergestellten Bilder, wie in den Patentanmeldungen DE 735'672, GB 45394190, GB 539'509 und JP 69-22673 beschrieben worden ist. Die Mononitro- und Dinitroverbindungen sind vorzugsweise Mono- oder Dinitrobenzolsulfonsäuren, die mit Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl, Amino oder Halogen (Chlor oder Brom) substituiert sein können. Die Sulfonsäuren werden vorzugsweise in Form ihrer leichtlöslichen Salze zugefügt. Geeignet sind beispielsweise die Natrium- oder Kaliumsalze der o-Nitrobenzolsulfonsäure, der m-Nitrobenzolsulfonsäure, der 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäure, der 3,5-Dinitrobenzolsulfonsäure, der 3-Nitro-4-chlorbenzolsulfonsäure, der 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfonsäure, der 4-Methyl-3,5-dinitrobenzolsulfonsäure, der 3-Chlor-2,5-dinitrobenzolsulfonsäure, der 2-Amino-4-nitrobenzolsulfonsäure, der 2-Amino-4-nitro-5-methoxybenzolsulfonsäure und der 4-Nitrophenolsulfonsäure.

**[0031]** Diese Bleichkatalysatoren, sofern sie nitrierte Benzolsulfonsäuren sind, erhöhen die Bleichgeschwindigkeit beim Zusatz grösserer Mengen zum Bleichbad ebenfalls stark. Da sie aber, wie vorher erwähnt, das Farbgleichgewicht stark verändern, sind sie als aromatische Sulfonsäuren im Sinne unserer Erfindung in der Praxis nicht brauchbar.

**[0032]** Geeignete Bleichbeschleuniger f) sind beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze, wie sie in den Patentanmeldungen DE 2'139'401 und DE 2'716'135 beschrieben worden sind. Bevorzugt handelt es sich um quaternäre, gegebenenfalls substituierte Piperidin-, Piperazin-, Pyrazin-, Chinolin- und Pyridinverbindungen, wobei die letzteren besonders bevorzugt sind. Auch Tetraalkylammoniumverbindungen (Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) und Alkylen-diammoniumverbindungen (Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen) kommen in Frage. Im einzelnen werden Tetraethylammoniumiodid, N-Methylpyridiniumiodid, N-Methylchinoliniumiodid, N-Hydroxyethylpyridiniumchlorid, N-Hydroxypropylpyridiniumbromid, N-Methyl-2-Hydroxymethylpyridiniumiodid, N,N-Dimethylpiperiniumiodid, N,N'-Dimethylpyraziniumfluorsulfat,  $\gamma$ -Picoliniumhydrogensulfat,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot 2 \text{I}^-$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot 2 \text{I}^-$  genannt.

**[0033]** Weitere Bleichbeschleuniger sind wasserlösliche tertiäre Phosphine mit mindestens einer Cyanoethylgruppe, wie sie in der Patentanmeldung DE 2'651'969 beschrieben worden sind. Im einzelnen werden das Natriumsalz des Bis-( $\beta$ -cyanoethyl)-2-sulfoethylphosphins, das Natriumsalz des Bis-( $\beta$ -cyanoethyl)-3-sulfopropylphosphins, das Natriumsalz des Bis-( $\beta$ -cyanoethyl)-4-sulfobutylphosphins, das Bis-( $\beta$ -cyanoethyl)-2-methoxyethylphosphin, das Bis-(2-methoxyethyl)-( $\beta$ -cyanoethyl)-phosphin, das Natriumsalz des ( $\beta$ -cyanoethyl)-phenyl-3-sulfopropylphosphins, das ( $\beta$ -cyanoethyl)-phenyl-2-methoxyethylphosphin und das Bis-(2-methoxyethyl)-phenylphosphin genannt.

**[0034]** Die Wiederholung einzelner Behandlungen (jeweils in einem weiteren Tank mit einem Bad gleicher Zusammensetzung wie das vorangehende) ist möglich, wodurch in manchen Fällen eine bessere Badausnutzung erreicht werden kann. Wenn es die Zahl der zur Verfügung stehenden Tanks und das Zeitprogramm zulassen, so können auch zwischen Bädern mit verschiedener Wirkung Wasserbäder eingesetzt werden. Es bleibt dem Fachmann überlassen, das optimale Mengenverhältnis je nach Art der ausgewählten Katalysatoren aus den sensitometrischen Ergebnissen zu bestimmen.

**[0035]** Alle Bäder können weitere Zusätze wie beispielsweise Härtungsmittel, Netzmittel, optische Aufheller oder UV-Schutzmittel enthalten.

**[0036]** Zur Silberentwicklung können Bäder üblicher Zusammensetzung angewendet werden, beispielsweise solche, die als Entwicklersubstanz Hydrochinon oder Ascorbinsäure und gegebenenfalls zusätzlich 1-Phenyl-3-pyrazolidin enthalten. Gegebenenfalls enthält bereits das Entwicklungsbad einen Bleichkatalysator.

**[0037]** Das Silberfixierbad kann in bekannter und üblicher Weise zusammengesetzt sein. Als Fixiermittel dient beispielsweise Natriumthiosulfat oder vorzugsweise Ammoniumthiosulfat, gegebenenfalls mit Zusätzen wie Natriumbisulfid und/oder Natriummetabisulfid. Das Fixierbad kann auch mit dem Bleichbad kombiniert als sogenanntes Bleichfixierbad vorliegen.

**[0038]** Die zur Anwendung gelangenden wässrigen Bleichzubereitungen enthalten in der Regel die Komponenten a) bis f) in den folgenden Mengen:

- a) Säurekomponente: 0.1 bis 2 Mol / l;
- b) Silberkomplexierungsmittel: 0.01 bis 1 Mol / l, vorzugsweise 0.05 bis 0.5 Mol / l;
- c) mindestens einen Bleichkatalysator: 0.001 bis 0.1 Mol / l;
- d) gegebenenfalls ein Oxidationsschutzmittel: 0.01 bis 0.1 Mol / l;
- e) gegebenenfalls ein wasserlösliches Oxidationsmittel: 0.001 bis 0.2 Mol / l;
- f) gegebenenfalls einen Bleichbeschleuniger: 0.01 bis 0.1 Mol / l.

**[0039]** Die Temperatur der Bleichbäder liegt im allgemeinen zwischen 20° C und 90° C, vorzugsweise zwischen 20° C und 60° C, wobei natürlich bei höherer Temperatur die erforderliche Verarbeitungsdauer kürzer ist als bei tieferer Temperatur. Die Bleichbäder sind innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs stabil. Im allgemeinen werden die für die Verarbeitung benötigten wässrigen Bleichzubereitungen in der Form verdünnter wässriger Lösungen, die die genannten Komponenten enthalten, verwendet. Es sind aber auch andere Methoden denkbar, beispielsweise die Anwendung in Pastenform.

**[0040]** Dieser Temperaturbereich gilt auch für die anderen Verarbeitungsschritte. Die wässrige Bleichzubereitung gemäss der vorliegenden Erfindung kann beispielsweise aus festen oder flüssigen, insbesondere wässrigen Konzentraten einzelner oder aller Komponenten a) bis f) hergestellt werden. Vorteilhaft verwendet man beispielsweise zwei flüssige Konzentrate, wovon eines das Säuregemisch a) und das Oxidationsmittel e) und das andere die übrigen Komponenten b), c), d) und f) enthält, wobei im letzteren Konzentrat zur Verbesserung der Löslichkeit, insbesondere der Komponente c) ein zusätzliches Lösungsmittel wie Ethyl- oder Propylalkohol, Ethylenglykolmonomethyl- oder ethylether zugesetzt werden kann. Diese Konzentrate und Teilkonzentrate, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, weisen eine ausgezeichnete Stabilität auf und sind daher längere Zeit lagerfähig. Diese Konzentrate können gegebenenfalls mit Wasser oder mit einem Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel verwendet werden.

**[0041]** Die Konzentrate der einzelnen oder aller Komponenten a) bis c) und gegebenenfalls d), e) und f) oder ihre Kombinationen, beispielsweise aus den Komponenten a) und e) sowie aus den Komponenten b), c), d) und f) können die zwei- bis zwanzigfache, vorzugsweise die fünf- bis zehnfache Menge der einzelnen Komponenten enthalten, wie sie zuvor für die gebrauchsfertigen Bleichbäder angegeben wurde. Sie liegen in der Regel als feste, flüssige oder pastenförmige Konzentrate vor.

**[0042]** Das erfindungsgemässe Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten Silberfarbbleichmaterialien kann beispielsweise in der Herstellung positiver Farbbilder in Kopier- und Aufnahmeautomaten oder in der Schnellverarbeitung anderer Silberfarbbleichmaterialien verwendet werden.

**[0043]** In den folgenden Beispielen beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht, falls nicht etwas anderes angegeben ist.

## Experimentelle Angaben

**[0044]** Als Silberfarbbleichmaterial wurde Photomechrome PMC 794 verwendet, das von der Firma ILFORD Imaging Switzerland GmbH, Marly, Schweiz hergestellt und von der Firma PMI PLC, Bookham, Grossbritannien vertrieben wird.

**[0045]** Teststreifen dieses Materials werden 1000 Luxsekunden Weisslicht ausgesetzt. Bei solchermassen überbelichtetem Material kann die Verbesserung der Bildweissen und die beschleunigte Silberbleichung bei Verwendung der erfindungsgemässen Bleichbäder besonders gut demonstriert werden.

**[0046]** Die Verarbeitung erfolgt in aufeinanderfolgenden Tanks bei 30° C in 13 aufeinanderfolgenden Tanks, wobei die ersten 2 Tanks Entwickler, die folgenden 3 Tanks Bleichbad, der nächste Tank Wasser, die folgenden 3 Tanks Fixierbad und die letzten 4 Tanks Wasser enthalten.

**[0047]** In einer ersten Verarbeitungssequenz beträgt die Verweildauer pro Bad 14 Sekunden, was eine totale Verarbeitungszeit von etwa 3 Minuten ergibt.

**[0048]** In einer zweiten Verarbeitungssequenz beträgt die Verweildauer pro Bad 21 Sekunden, was eine totale Verarbeitungszeit von etwa 4½ Minuten ergibt.

**[0049]** Als Entwickler wird DE-222 verwendet, der bei ILFORD Imaging Switzerland GmbH erhältlich ist.

**[0050]** Als Vergleichsbleichbad wurde BL-222 verwendet, das bei ILFORD Imaging Switzerland GmbH erhältlich ist. Dieses Bleichbad besitzt die in Tabelle 1 angegebene Zusammensetzung:

## EP 1 172 691 A1

Tabelle 1

| Komponente                                  | Menge (g / l) |
|---------------------------------------------|---------------|
| Wasser                                      | 966.0         |
| Schwefelsäure                               | 49.3          |
| Irgasol P                                   | 0.1           |
| Natriumsalz der 3-Mercaptopropylsulfonsäure | 5.2           |
| 2,3,6-Trimethylchinoxalin                   | 1.5           |
| Kaliumiodid                                 | 15.0          |
| Natriumsalz der m-Nitrobenzolsulfonsäure    | 7.6           |

**[0051]** P-222 enthält etwa 0.5 Mol/l an Schwefelsäure. Irgasol P ist ein Netzmittel, das bei Ciba Spezialitätenchemie, Basel, Schweiz erhältlich ist.

**[0052]** Zu diesem Bleichbad werden die organischen Sulfonsäuren in unterschiedlicher Menge zugesetzt, wodurch Bleichbäder gemäss unserer Erfindung erhalten werden. Vor dem Verarbeitungsprozess werden alle Bleichbäder auf das gleiche Endgewicht eingestellt. Als Vergleichsbleichbad dient eines, in dem allein die Schwefelsäuremenge erhöht wird.

Die wie vorhin beschriebenen belichteten Materialproben werden verarbeitet und anschliessend wird röntgenometrisch die im Material noch vorhandene Silbermenge  $Ag_{res}$  (mg / m<sup>2</sup>) und optisch die minimale visuelle Dichte  $D_{vis}$  bestimmt. In der Praxis wird die Verarbeitung bei höheren Temperaturen als 30° C durchgeführt. In der Praxis sind Bilder mit einer minimalen visuellen Dichte  $D_{vis} > 0.15$  unbrauchbar, da eine solche visuelle Dichte in den Bildweissen als äusserst störend empfunden wird. Unter den hier beschriebenen Versuchsbedingungen sind Bilder mit einer minimalen visuellen Dichte  $> 0.40$  als unbrauchbar anzusehen.

### Beispiele

#### Beispiel 1

**[0053]** Zusatz von p-Toluolsulfonsäure (Tabelle 2):

Tabelle 2

| Zugefügte Säure (Mol / l) | Verarbeitungszeit 4½ Min |           | Verarbeitungszeit 3 Min |           |
|---------------------------|--------------------------|-----------|-------------------------|-----------|
|                           | $Ag_{res}$               | $D_{vis}$ | $Ag_{res}$              | $D_{vis}$ |
| 0.0000                    | 81                       | 0.57      | 136                     | 0.66      |
| 0.0515                    | 38                       | 0.41      | 90                      | 0.59      |
| 0.1340                    | < 5                      | 0.15      | 41                      | 0.41      |
| 0.2164                    | < 5                      | 0.09      | 9                       | 0.27      |
| 0.2988                    | < 5                      | 0.07      | < 5                     | 0.09      |
| 0.4019                    | < 5                      | 0.07      | < 5                     | 0.08      |

**[0054]** Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen klar, dass beim Zusatz von p-Toluolsulfonsäure die minimale visuelle Dichte  $D_{vis}$  bei beiden Verarbeitungszeiten sehr stark zurückgeht und so auch bei kurzen Verarbeitungszeiten ein brauchbares Bild erhalten wird. Das Restsilber  $Ag_{res}$  wird bei beiden Verarbeitungszeiten vollständig entfernt.

#### Beispiel 2

**[0055]** Zusatz des Natriumsalzes von p-Toluolsulfonsäure (Tabelle 3):

Tabelle 3

| Zugefügtes Salz (Mol / l) | Verarbeitungszeit 4½ Min |                  | Verarbeitungszeit 3 Min |                  |
|---------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
|                           | Ag <sub>res</sub>        | D <sub>vis</sub> | Ag <sub>res</sub>       | D <sub>vis</sub> |
| 0.0000                    |                          | 0.58             |                         | 0.64             |
| 0.1340                    |                          | 0.17             |                         | 0.41             |
| 0.2164                    |                          | 0.10             |                         | 0.23             |

**[0056]** Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen klar, dass beim Zusatz des Natriumsalzes von p-Toluolsulfonsäure etwa die gleichen Resultate erhalten werden wie beim Zusatz gleicher molarer Mengen der freien Säure.

### Beispiel 3

**[0057]** Zusatz des Natriumsalzes von Xylolsulfonsäure (Isomerengemisch) (Tabelle 4):

Tabelle 4

| Zugefügtes Salz (Mol / l) | Verarbeitungszeit 4½ Min |                  | Verarbeitungszeit 3 Min |                  |
|---------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
|                           | Ag <sub>res</sub>        | D <sub>vis</sub> | Ag <sub>res</sub>       | D <sub>vis</sub> |
| 0.0000                    | 75                       | 0.54             | 95                      | 0.60             |
| 0.0183                    | 55                       | 0.48             | 67                      | 0.53             |
| 0.0456                    | 26                       | 0.33             | 50                      | 0.47             |
| 0.0913                    | < 5                      | 0.18             | 21                      | 0.33             |
| 0.1825                    | < 5                      | 0.08             | < 5                     | 0.11             |

**[0058]** Die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen klar, dass beim Zusatz des Natriumsalzes des Isomerengemisches von Xylolsulfonsäure die minimale visuelle Dichte D<sub>vis</sub> bei beiden Verarbeitungszeiten sehr stark zurückgeht und so auch bei kurzen Verarbeitungszeiten ein brauchbares Bild erhalten wird. Das Restsilber Ag<sub>res</sub> wird bei beiden Verarbeitungszeiten vollständig entfernt.

### Beispiel 4

**[0059]** Zusatz von Mesitylensulfonsäure (Tabelle 5):

Tabelle 5

| Zugefügte Säure (Mol / l) | Verarbeitungszeit 4½ Min |                  | Verarbeitungszeit 3 Min |                  |
|---------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
|                           | Ag <sub>res</sub>        | D <sub>vis</sub> | Ag <sub>res</sub>       | D <sub>vis</sub> |
| 0.0000                    | 91                       | 0.57             | 130                     | 0.67             |
| 0.0166                    | 49                       | 0.45             | 111                     | 0.63             |
| 0.0332                    | 23                       | 0.36             | 83                      | 0.56             |
| 0.0498                    | 10                       | 0.23             | 63                      | 0.50             |

**[0060]** Die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen klar, dass beim Zusatz von Mesitylensulfonsäure die minimale visuelle Dichte D<sub>vis</sub> bei beiden Verarbeitungszeiten sehr stark zurückgeht und so auch bei kurzen Verarbeitungszeiten ein brauchbares Bild erhalten wird. Die Menge des Restsilbers Ag<sub>res</sub> wird bei beiden Verarbeitungszeiten stark reduziert.

### Beispiel 5

**[0061]** Zusatz von 2-Naphthalinsulfonsäure (Tabelle 6):

Tabelle 6

| Zugefügte Säure (Mol / l) | Verarbeitungszeit 4½ Min |                  | Verarbeitungszeit 3 Min |                  |
|---------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
|                           | Ag <sub>res</sub>        | D <sub>vis</sub> | Ag <sub>res</sub>       | D <sub>vis</sub> |
| 0.0000                    | 73                       | 0.55             | 117                     | 0.65             |
| 0.0072                    | 40                       | 0.43             | 93                      | 0.60             |
| 0.0144                    | 10                       | 0.25             | 45                      | 0.48             |
| 0.0216                    | < 5                      | 0.11             | 9                       | 0.26             |
| 0.0288                    | < 5                      | 0.08             | < 5                     | 0.10             |
| 0.0360                    | < 5                      | 0.08             | < 5                     | 0.09             |

**[0062]** Die Ergebnisse in Tabelle 6 zeigen klar, dass beim Zusatz von 2-Naphthalinsulfonsäure die minimale visuelle Dichte D<sub>vis</sub> bei beiden Verarbeitungszeiten sehr stark zurückgeht und so auch bei kurzen Verarbeitungszeiten ein brauchbares Bild erhalten wird. Das Restsilber Ag<sub>res</sub> wird bei beiden Verarbeitungszeiten vollständig entfernt.

#### Beispiel 6

**[0063]** Zusatz des Natriumsalzes der 2-Naphthalinsulfonsäure (Tabelle 7):

Tabelle 7

| Zugefügtes Salz (Mol / l) | Verarbeitungszeit 4½ Min |                  | Verarbeitungszeit 3 Min |                  |
|---------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
|                           | Ag <sub>res</sub>        | D <sub>vis</sub> | Ag <sub>res</sub>       | D <sub>vis</sub> |
| 0.0000                    | 59                       | 0.50             | 119                     | 0.66             |
| 0.0078                    | 15                       | 0.26             | 77                      | 0.53             |
| 0.0156                    | < 5                      | 0.10             | 12                      | 0.28             |
| 0.0235                    | < 5                      | 0.08             | < 5                     | 0.09             |
| 0.0313                    | < 5                      | 0.07             | < 5                     | 0.08             |

**[0064]** Die Ergebnisse in Tabelle 7 zeigen klar, dass beim Zusatz des Natriumsalzes der 2-Naphthalinsulfonsäure etwa die gleichen Resultate erhalten werden wie beim Zusatz gleicher molarer Mengen der freien Säure.

#### Beispiel 7

**[0065]** Zusatz des Natriumsalzes der 1-Naphthalinsulfonsäure (Tabelle 8):

Tabelle 8

| Zugefügtes Salz (Mol / l) | Verarbeitungszeit 4½ Min |                  | Verarbeitungszeit 3 Min |                  |
|---------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
|                           | Ag <sub>res</sub>        | D <sub>vis</sub> | Ag <sub>res</sub>       | D <sub>vis</sub> |
| 0.0000                    | 76                       | 0.54             | 101                     | 0.60             |
| 0.0139                    | < 5                      | 0.19             | 20                      | 0.53             |
| 0.0208                    | < 5                      | 0.09             | < 5                     | 0.09             |
| 0.0278                    | < 5                      | 0.08             | < 5                     | 0.08             |

**[0066]** Die Ergebnisse in Tabelle 8 zeigen klar, dass beim Zusatz des Natriumsalzes der 1-Naphthalinsulfonsäure die minimale visuelle Dichte D<sub>vis</sub> bei beiden Verarbeitungszeiten sehr stark zurückgeht und so auch bei kurzen Verarbeitungszeiten ein brauchbares Bild erhalten wird. Das Restsilber Ag<sub>res</sub> wird bei beiden Verarbeitungszeiten vollständig entfernt.

### Beispiel 8

[0067] Zusatz von 1-Hydroxy-4-naphthalinsulfonsäure (Tabelle 9):

Tabelle 9

| Zugefügte Säure (Mol / l) | Verarbeitungszeit 4½ Min |                  | Verarbeitungszeit 3 Min |                  |
|---------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
|                           | Ag <sub>res</sub>        | D <sub>vis</sub> | Ag <sub>res</sub>       | D <sub>vis</sub> |
| 0.0000                    | 77                       | 0.56             | 114                     | 0.66             |
| 0.0076                    | 56                       | 0.50             | 90                      | 0.62             |
| 0.0190                    | 43                       | 0.44             | 70                      | 0.55             |
| 0.0381                    | 25                       | 0.36             | 50                      | 0.50             |

[0068] Die Ergebnisse in Tabelle 9 zeigen klar, dass beim Zusatz von 1-Hydroxy-4-naphthalinsulfonsäure die minimale visuelle Dichte D<sub>vis</sub> bei beiden Verarbeitungszeiten zurückgeht.

### Beispiel 9

[0069] Zusatz des Dinatriumsalzes der 1-Hydroxy-3,6-naphthalindisulfonsäure (Tabelle 10):

Tabelle 10

| Zugefügtes Salz (Mol / l) | Verarbeitungszeit 4½ Min |                  | Verarbeitungszeit 3 Min |                  |
|---------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
|                           | Ag <sub>res</sub>        | D <sub>vis</sub> | Ag <sub>res</sub>       | D <sub>vis</sub> |
| 0.0000                    | 89                       | 0.56             | 126                     | 0.66             |
| 0.0230                    | 63                       | 0.52             | 89                      | 0.60             |
| 0.0575                    | 42                       | 0.45             | 66                      | 0.54             |
| 0.1149                    | 9                        | 0.25             | 20                      | 0.36             |

[0070] Die Ergebnisse in Tabelle 10 zeigen klar, dass beim Zusatz des Dinatriumsalzes der 1-Hydroxy-3,6-naphthalindisulfonsäure die minimale visuelle Dichte D<sub>vis</sub> bei beiden Verarbeitungszeiten sehr stark zurückgeht und so auch bei kurzen Verarbeitungszeiten ein brauchbares Bild erhalten wird.

### Beispiel 10

[0071] Zusatz von p-Chlorbenzolsulfonsäure (Tabelle 11):

Tabelle 11

| Zugefügte Säure (Mol / l) | Verarbeitungszeit 4½ Min |                  | Verarbeitungszeit 3 Min |                  |
|---------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
|                           | Ag <sub>res</sub>        | D <sub>vis</sub> | Ag <sub>res</sub>       | D <sub>vis</sub> |
| 0.0000                    |                          | 0.51             |                         | 0.60             |
| 0.0960                    |                          | 0.11             |                         | 0.29             |

[0072] Die Ergebnisse in Tabelle 11 zeigen klar, dass beim Zusatz von p-Chlorbenzolsulfonsäure die minimale visuelle Dichte D<sub>vis</sub> bei beiden Verarbeitungszeiten sehr stark zurückgeht und so auch bei kurzen Verarbeitungszeiten ein brauchbares Bild erhalten wird.

### Beispiel 11

[0073] Zusatz einer Mischung von p-Toluolsulfonsäure und des Natriumsalzes der 2-Naphthalinsulfonsäure (Tabelle 12):

Tabelle 12

| Zugefügte Säure (Mol / l)                                                                                                                                                                                                                                 | Verarbeitungszeit 4½ Min |                  | Verarbeitungszeit 3 Min |                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                           | Ag <sub>res</sub>        | D <sub>vis</sub> | Ag <sub>res</sub>       | D <sub>vis</sub> |
| 0.0000                                                                                                                                                                                                                                                    | 75                       | 0.56             | 92                      | 0.60             |
| a                                                                                                                                                                                                                                                         | 17                       | 0.29             | 31                      | 0.38             |
| b                                                                                                                                                                                                                                                         | 5                        | 0.16             | 14                      | 0.30             |
| c                                                                                                                                                                                                                                                         | <5                       | 0.08             | <5                      | 0.11             |
| a: 0.0824 Mol / l p-Toluolsulfonsäure<br>b: 0.0824 Mol / l p-Toluolsulfonsäure und 0.0078 Mol / l des Natriumsalzes der 2-Naphthalinsulfonsäure<br>c: 0.0824 Mol / l p-Toluolsulfonsäure und 0.0156 Mol / l des Natriumsalzes der 2-Naphthalinsulfonsäure |                          |                  |                         |                  |

**[0074]** Die Ergebnisse in Tabelle 12 zeigen klar, dass beim gemeinsamen Zusatz von p-Toluolsulfonsäure und des Natriumsalzes der 2-Naphthalinsulfonsäure die minimale visuelle Dichte D<sub>vis</sub> bei beiden Verarbeitungszeiten sehr stark zurückgeht und so auch bei kurzen Verarbeitungszeiten ein brauchbares Bild erhalten wird. Das Restsilber Ag<sub>res</sub> wird bei beiden Verarbeitungszeiten vollständig entfernt.

#### Vergleichsbeispiel

**[0075]** Zusatz von Schwefelsäure (Tabelle 13):

Tabelle 13

| Zugefügte Säure (Mol / l) | Verarbeitungszeit 4½ Min |                  | Verarbeitungszeit 3 Min |                  |
|---------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
|                           | Ag <sub>res</sub>        | D <sub>vis</sub> | Ag <sub>res</sub>       | D <sub>vis</sub> |
| 0.0000                    | 71                       | 0.52             | 94                      | 0.60             |
| 0.1367                    |                          |                  | 92                      | 0.59             |
| 0.3054                    | 47                       | 0.47             | 76                      | 0.58             |
| 0.6122                    | 36                       | 0.44             | 55                      | 0.54             |

**[0076]** Die Ergebnisse in Tabelle 13 zeigen, dass auch beim Zusatz von hohen Mengen Schwefelsäure die minimale visuelle Dichte D<sub>vis</sub> bei beiden Verarbeitungszeiten nur leicht zurückgeht, aber auch, dass unter diesen Bedingungen bei beiden Verarbeitungszeiten noch kein brauchbares Bild erhalten wird. Die Restsilbermenge Ag<sub>res</sub> wird etwa auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes verringert, was ungenügend ist.

**[0077]** Wie der Vergleich der Beispiele 1 bis 11 mit dem Vergleichsbeispiel zeigt, führt die Erhöhung der Schwefelsäuremenge im Bleichbad allein zu keiner Erhöhung der Bleichgeschwindigkeit, sondern erst der erfindungsgemäße Zusatz der aromatischen Sulfonsäuren.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien, in dem das belichtete und entwickelte Material mit wässrigen Bleichzubereitungen behandelt wird, die

- a) eine Säurekomponente
- b) ein Silberkomplexierungsmittel
- c) einen oder mehrere Bleichkatalysatoren
- d) gegebenenfalls ein Oxidationsschutzmittel
- e) gegebenenfalls ein wasserlösliches Oxidationsmittel
- f) gegebenenfalls einen Bleichbeschleuniger

enthalten, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Säurekomponente aus einer Hauptsäurekomponente in einer Menge von 0.1 bis 2.0 Mol / l und einer Zusatzsäurekomponente in einer Menge von 0.5 bis 80 Molprozent bezogen auf die Hauptsäurekomponente besteht, worin die Hauptsäurekomponente aus starken anorganischen Säuren oder starken organischen Sulfonsäuren oder deren Mischungen besteht und die Zusatzsäurekomponente aus organischen Sulfonsäuren oder deren Mischungen zusammengesetzt ist und die Zusatzsäurekomponente nicht die gleichen Säuren wie die Hauptsäurekomponente enthält.

2. Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusatzsäurekomponente aus unsubstituierten oder substituierten aromatischen Sulfonsäuren oder deren Mischungen besteht.
3. Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien gemäss Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Substituenten der aromatischen Sulfonsäuren aus der Gruppe bestehend aus Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; Halogen; Hydroxyl oder mit Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen substituiertem Hydroxyl; Carboxyl oder mit Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen substituiertem Carboxyl oder Cyan ausgewählt werden.
4. Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien gemäss Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als aromatische Sulfonsäuren Benzolsulfonsäure, p-Chlorbenzolsulfonsäure, p-Hydroxybenzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Xylolsulfonsäure, 2-Mesitylensulfonsäure, 2-Naphthalinsulfonsäure, 1-Naphthalinsulfonsäure, 1-Hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 1-Hydroxy-4-naphthalinsulfonsäure, 1,5-Naphthalindisulfonsäure, 1-Hydroxy-3,6-naphthalindisulfonsäure oder deren Mischungen verwendet werden.
5. Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien gemäss Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als aromatische Sulfonsäuren p-Toluolsulfonsäure, 1-Naphthalinsulfonsäure oder 2-Naphthalinsulfonsäure oder deren Mischungen verwendet werden.
6. Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien gemäss Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als aromatische Sulfonsäuren eine Mischung von p-Toluolsulfonsäure mit 2-Naphthalinsulfonsäure verwendet wird.
7. Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hauptsäurekomponente aus Schwefelsäure und die Zusatzsäurekomponente aus p-Toluolsulfonsäure, 1-Naphthalinsulfonsäure oder 2-Naphthalinsulfonsäure oder deren Mischungen besteht.
8. Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien gemäss Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusatzsäurekomponente aus einer Mischung von p-Toluolsulfonsäure und 2-Naphthalinsulfonsäure besteht.
9. Verfahren zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien gemäss Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusatzsäurekomponente aus einer Mischung von p-Toluolsulfonsäure und 2-Naphthalinsulfonsäure besteht.
10. Wässrige Zubereitungen zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Wässrige Zubereitungen zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten photographischen Silberfarbbleichmaterialien gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Farb- oder Silberbleichbäder oder kombinierte Farb- und Silberbleichbäder sind.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 81 0614

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                                  | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)         |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                         | DE 26 00 675 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD)<br>15. Juli 1976 (1976-07-15)<br>* Seite 31, Zeile 1 - Zeile 7 *<br>----                                                                                                     | 1,2,4,<br>10,11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | G03C7/28<br>G03C7/42                            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                         | GB 2 265 020 A (ILFORD AG)<br>15. September 1993 (1993-09-15)<br>* Seite 13, Zeile 1 - Zeile 9 *<br>----                                                                                                             | 1,2,10,<br>11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                         | US 4 304 846 A (MARTHALER MAX ET AL)<br>8. Dezember 1981 (1981-12-08)<br>* Spalte 14, Zeile 44 - Zeile 49 *<br>----                                                                                                  | 1,2,10,<br>11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                         | US 2 699 394 A (BELA GASPAR)<br>11. Januar 1955 (1955-01-11)<br>* Spalte 2, Zeile 12 - Zeile 27 *<br>* Spalte 2, Zeile 50 - Zeile 75 *<br>* Spalte 3, Zeile 3 - Zeile 5 *<br>* Spalte 5, Zeile 3 - Zeile 7 *<br>---- | 1,2,10,<br>11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                         | US 4 186 008 A (SCHAR MEINRAD ET AL)<br>29. Januar 1980 (1980-01-29)<br>* Zusammenfassung *<br>* Spalte 1, Zeile 47 - Zeile 53 *<br>* Spalte 4, Zeile 9 - Zeile 36 *<br>-----                                        | 1-11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int.Cl.7)<br>G03C |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                 |
| Recherchenort<br><b>DEN HAAG</b>                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                      | Abschlußdatum der Recherche<br><b>29. November 2000</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Prüfer<br><b>Bolger, W</b>                      |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                                                                                                      | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                 |

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

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

EP 00 81 0614

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

29-11-2000

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 2600675 A                                       | 15-07-1976                    | JP 999277 C                       | 30-05-1980                    |
|                                                    |                               | JP 51080227 A                     | 13-07-1976                    |
|                                                    |                               | JP 54035930 B                     | 06-11-1979                    |
| GB 2265020 A                                       | 15-09-1993                    | KEINE                             |                               |
| US 4304846 A                                       | 08-12-1981                    | AT 2864 T                         | 15-04-1983                    |
|                                                    |                               | CA 1165165 A                      | 10-04-1984                    |
|                                                    |                               | DE 3062384 D                      | 28-04-1983                    |
|                                                    |                               | EP 0014688 A                      | 20-08-1980                    |
|                                                    |                               | JP 1142353 C                      | 13-04-1983                    |
|                                                    |                               | JP 55106455 A                     | 15-08-1980                    |
|                                                    |                               | JP 57035453 B                     | 29-07-1982                    |
| US 2699394 A                                       | 11-01-1955                    | KEINE                             |                               |
| US 4186008 A                                       | 29-01-1980                    | CH 627006 A                       | 15-12-1981                    |
|                                                    |                               | AU 519307 B                       | 26-11-1981                    |
|                                                    |                               | AU 3441578 A                      | 27-09-1979                    |
|                                                    |                               | BE 865167 A                       | 22-09-1978                    |
|                                                    |                               | CA 1130128 A                      | 24-08-1982                    |
|                                                    |                               | DE 2716136 A                      | 05-10-1978                    |
|                                                    |                               | FR 2385125 A                      | 20-10-1978                    |
|                                                    |                               | GB 1571273 A                      | 09-07-1980                    |
|                                                    |                               | IT 1104623 B                      | 21-10-1985                    |
|                                                    |                               | JP 1095730 C                      | 14-05-1982                    |
|                                                    |                               | JP 53118131 A                     | 16-10-1978                    |
|                                                    |                               | JP 56040333 B                     | 19-09-1981                    |
|                                                    |                               | NL 7803045 A                      | 26-09-1978                    |

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