



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
22.11.95 Patentblatt 95/47

⑤① Int. Cl.⁶ : **G03C 7/42, G03C 5/44**

②① Anmeldenummer : **91111713.3**

②② Anmeldetag : **13.07.91**

⑤④ **Bleichbad.**

③⑩ Priorität : **27.07.90 DE 4023817**
20.09.90 DE 4029805

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
29.01.92 Patentblatt 92/05

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
22.11.95 Patentblatt 95/47

⑥④ Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB IT NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 270 217
EP-A- 0 293 729
WO-A-80/00624
US-A- 4 914 008

⑦③ Patentinhaber : **Agfa-Gevaert AG**
Kaiser-Wilhelm-Allee
D-51373 Leverkusen (DE)

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

EP 0 468 325 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

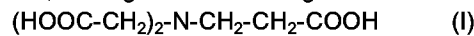
Die Erfindung betrifft ein für die Verarbeitung farbfotografischer Silberhalogenidmaterialien geeignetes Bleichbad, das besonders umweltfreundlich ist.

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

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

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

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



entspricht, und

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Restsilberbestimmung:

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

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

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

Schichtaufbau

1. Schicht (Substratschicht):

0,2 g Gelatine

2. Schicht (blauempfindliche Schicht):

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

1,38 g Gelatine

0,95 g Gelbkuppler Y

0,29 g Trikresylphosphat (TKP)

3. Schicht (Schutzschicht)

1,1 g Gelatine

0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,06 g Dibutylphthalat (DBP)

4. Schicht (grünempfindliche Schicht)

grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm) aus 0,45 g AgNO₃ mit

1,08 g Gelatine

0,41 g Purpurkuppler M

0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

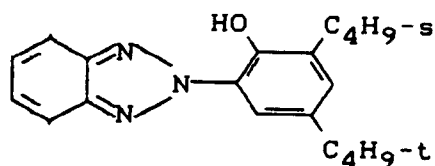
0,34 g DBP

0,04 g TKP

5. Schicht (UV-Schutzschicht)

1,15 g Gelatine

0,6 g UV-Absorber der Formel



0,045g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,04 g TKP

6. Schicht (rotempfindliche Schicht)

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

0,75 g Gelatine

0,36 g Blaugrünkuppler C

0,36 g TKP

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,35 g Gelatine

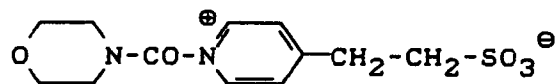
0,15 g UV-Absorber gemäß 5. Schicht

0,2 g TKP

8. Schicht (Schutzschicht)

0,9 g Gelatine

0,3 g Härtungsmittel H der folgenden Formel

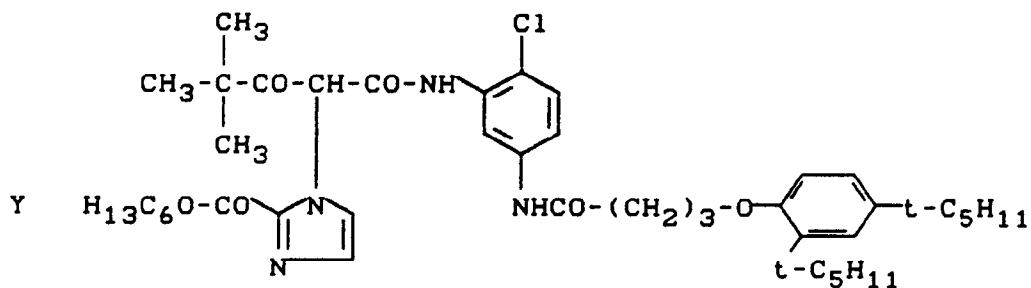


5

Die verwendeten Komponenten haben folgende Formel:

10

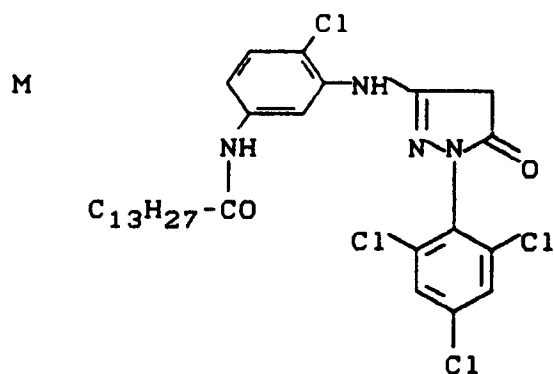
15



20

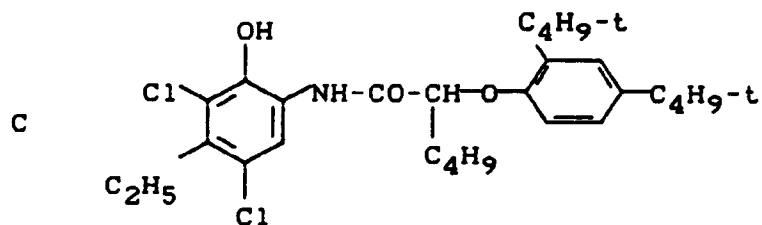
25

30



35

40



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

45

Entwickeln	45 s	35° C
Wässern	22 s	< 20° C

50

Bleichen	90 s	35° C
Wässern	45 s	30° C
Fixieren	45 s	35° C

55

Wässern	90 s	ca. 30° C
Trocknen		

Die einzelnen Verarbeitungsbäder hatten die folgende Zusammensetzung:

Entwickler:

5

	Wasser	900	ml
	Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)	2	g
10	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)-	8	ml
15	2-methylphenylendiamin-sesquisulfatmonohydrat (CD3), 50 gew.-%ig		
	Kaliumcarbonat	25	g

20

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

Bleichbad A

25

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

35

* zur Einstellung auf pH 5,0

Fixierbad

40

	Wasser	900	ml
	Natriumsulfit	10	g
	Ammoniumthiosulfat	100	g

45

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

Beispiel 2 (Vergleich)

50

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

55

Bleichbad B

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

* zur Einstellung auf pH 6.

15

Fixierbad wie Beispiel 1

Ergebnis der Restsilberbestimmung: siehe Tabelle 1.

20

Beispiel 3 (Vergleich)

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

25

Bleichbad C

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

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

35

Fixierbad wie Beispiel 1

Ergebnis der Restsilberbestimmung: siehe Tabelle 1.

40

Tabelle 1

45

Bleichbad	Anzeige des Silberdetektors *
-----------	----------------------------------

50

A	4
B	9
C	4

55

* Werte über 6 zeigen das Vorhandensein von Restsilber an.

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

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

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

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

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

1. Schicht: (Antihalo-Schicht)

0,2 g schwarzes kolloidales Silber

1,2 g Gelatine

0,1 g UV-Absorber UV 1

0,2 g UV-Absorber UV 2

0,02 g Trikresylphosphat

0,03 g Dibutylphthalat

2. Schicht: (Mikrat-Zwischenschicht)

0,25 g AgNO₃ einer Mikrat-Ag (Br,J)-Emulsion: mittlerer Korn-ø = 0,07 µm, 0,5 Mol-% Iodid

1,0 g Gelatine

0,05 g farbiger Kuppler RM 1

0,10 g Trikresylphosphat

3. Schicht: (niedrig empfindlich rotsensibilisierte Schicht)

2,2 g AgNO₃, 4 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm, rotsensibilisiert

2,0 g Gelatine

0,6 g farbloser Blaugrünkuppler C 1 emulgiert in 0,5 g Trikresylphosphat (TKP)

50 mg farbiger Blaugrünkuppler RM 1 und

30 mg DIR-Kuppler DIR 1 emulgiert in 20 mg TKP.

4. Schicht: (hochempfindliche rotsensibilisierte Schicht)

2,8 g AgNO₃, 8,5 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm, rotsensibilisiert

1,8 g Gelatine

0,15 g farbloser Blaugrünkuppler C 2 emulgiert mit 0,15 g Dibutylphthalat (DBP)

5. Schicht: (Trennschicht)

0,7 g Gelatine

0,2 g 2,5-Diisooctylhydrochinon emulgiert mit 0,15 g DBP

6. Schicht: (niedrigempfindliche grünsensibilisierte Schicht)

1,8 g AgNO₃ einer spektral grünsensibilisierten Ag(Br,I)-Emulsion mit 4,5 Mol-% Iodid und einem mittleren Korndurchmesser von 0,4 µm, grünsensibilisiert,

1,6 g Gelatine

0,6 g Purpurkuppler M 1 (Latexkuppler)

50 mg Maskenkuppler YM 1 emulgiert mit 50 mg TKP,

30 mg DIR-Kuppler DIR 2 emulgiert in 20 mg DBP

80 mg DIR-Kuppler DIR 3 emulgiert in 60 mg TKP

7. Schicht (hochempfindliche grünsensibilisierte Schicht)

2,2 g AgNO₃ mit 7 Mol-% Iodid und einem mittleren Korndurchmesser von 0,7 µm, grünsensibilisiert,

1,4 g Gelatine

0,15 g Purpurkuppler M 2 emulgiert mit 0,45 g TKP

30 mg Maskenkuppler gemäß 6. Schicht, emulgiert mit 30 mg TKP

8. Schicht: (Trennschicht)

0,5 g Gelatine

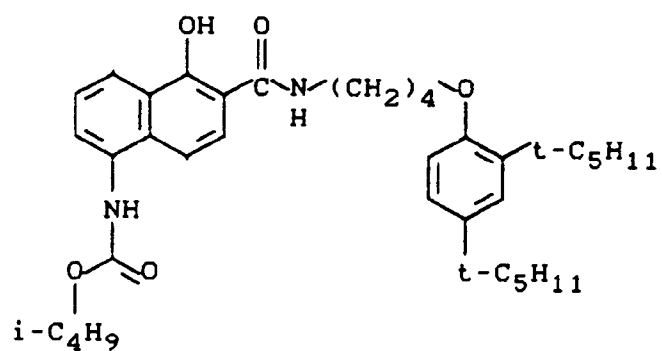
0,1 g 2,5-Diisooctylhydrochinon emulgiert mit 0,08 g DBP

9. Schicht: (Gelbfilterschicht)

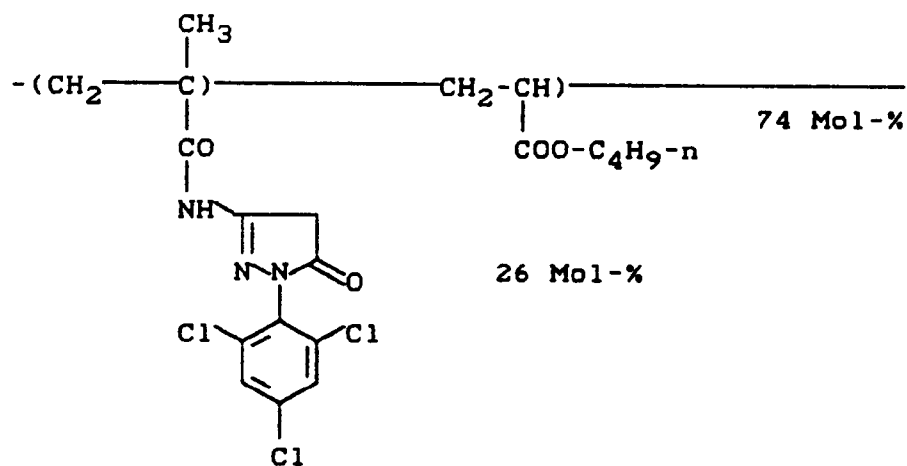
0,2 g Ag (gelbes kolloidales Silbersol)

0,9 g Gelatine

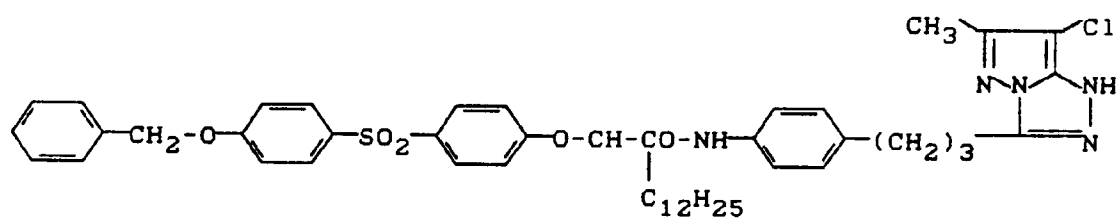
C2:



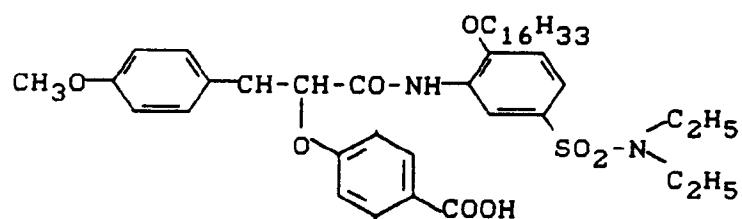
M1



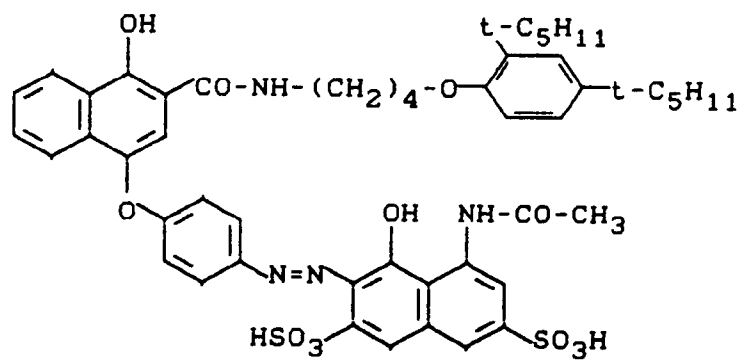
M2



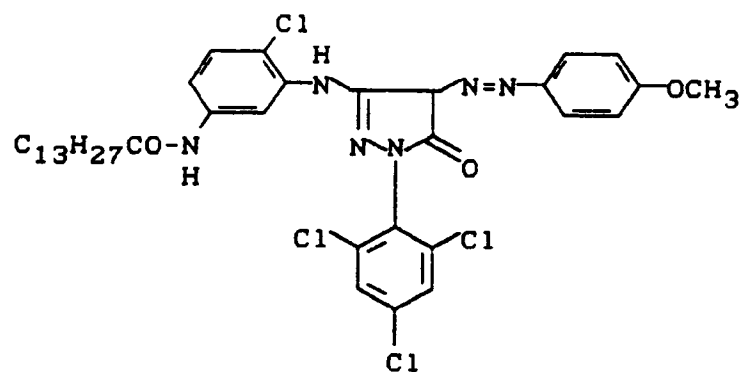
Y1



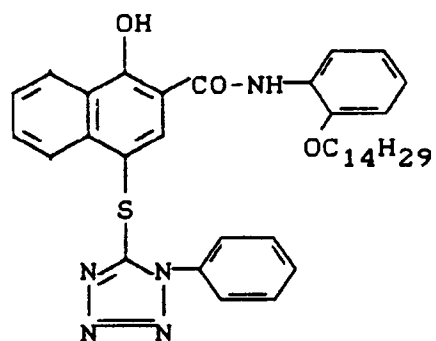
RM1



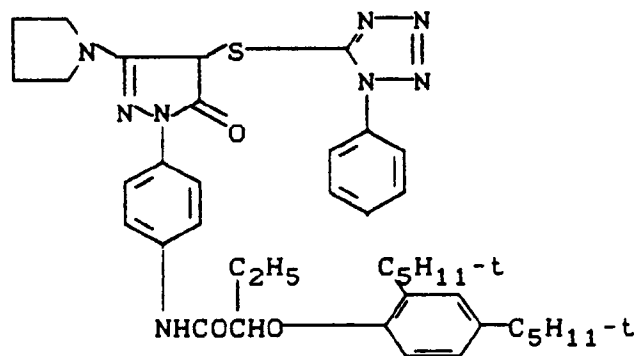
YM1

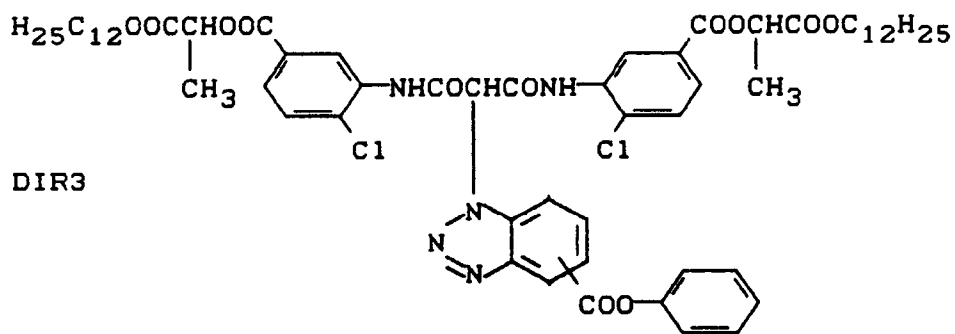


DIR1



DIR2





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

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

30 Die Verarbeitungsbäder hatten die folgende Zusammensetzung:

Entwickler:

35	Wasser	800	ml
	Kaliumcarbonat	37,5	g
	Natriumsulfit	4,25	g
	Kaliumiodid	1,2	mg
40	Natriumbromid	1,3	g
	Hydroxylaminsulfat	2,0	g
	Diethylentriaminpentaessigsäure	2,0	g
45	4-(N-Ethyl-N-β-hydroxyethyl- amino)-2-methylanilinsulfat	4,75	g
	mit Wasser auf 1 Liter auffüllen		
	pH	10,0	

Bleichbad D

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

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

20 Fixierbad

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

Schlußbad

40	Wasser	800	ml
	Formalin (37 Gew.-%)	3	ml
	Polyoxyethylen-p-monononyl-		
45	phenylether	0,5	g

mit Wasser auf 1 Liter auffüllen

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

50

Beispiel 5 (Vergleich)

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

55

Bleichbad E

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

mit Ammoniak pH-Wert auf 6,0 einstellen

mit Wasser auf 1 Liter auffüllen

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

20 Beispiel 6 (Vergleich)

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

25 Bleichbad F

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

mit Ammoniak pH-Wert auf 6,0 einstellen

mit Wasser auf 1 Liter auffüllen

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

40 Tabelle 2

Bleichbad	Anzeige des Silberdetektors*
45 D	4
E	9
F	4

50 * Werte über 6 zeigen das Vorhandensein von Restsilber an.

55 Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, entspricht die Bleichwirkung des erfindungsgemäßen Bleichbades D mit einem biologisch abbaubaren Komplexbildner der Bleichwirkung des üblichen Bleichbades F mit dem biologisch schwer abbaubaren Komplexbildner EDTA. Das Bleichbad E, das im wesentlichen wie Bleichbad D zusammengesetzt ist, aber einen für EDTA-Bleichbäder üblichen pH-Wert besitzt, bleicht dagegen nur ungenügend. Die durchgeführten Bleichversuche zeigten, daß das erfindungsgemäße Bleichbad D nicht zur Bil-

derung von Leuco-Blaugrünfarbstoff führt, während bei einem üblichen Bleichbad mit EDTA bei entsprechendem pH-Wert deutliche Verluste an Blaugrünfarbstoff auftreten.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

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

1. (Antihaloschicht) schwarzes kolloidales Silbersol mit

0,2 g Ag

1,2 g Gelatine

0,10 g UV-Absorber UV-1

0,20 g UV-Absorber UV-2

0,02 g Trikresylphosphat (TKP)

0,03 g Dibutylphthalat (DBP)

2. (Mikrat-Zwischenschicht)

Mikrat-Silberbromidiodidemulsion

(0,5 mol-% Iodid;

mittlerer Korndurchmesser 0,07 μm) aus

0,25 g AgNO_3 , mit

1,0 g	Gelatine
-------	----------

0,10 g TKP

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

Der Silberauftrag pro m² beträgt 2,5 g Silbernitrat.

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

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

Der Silberauftrag pro m² beträgt 2,8 g Silbernitrat.

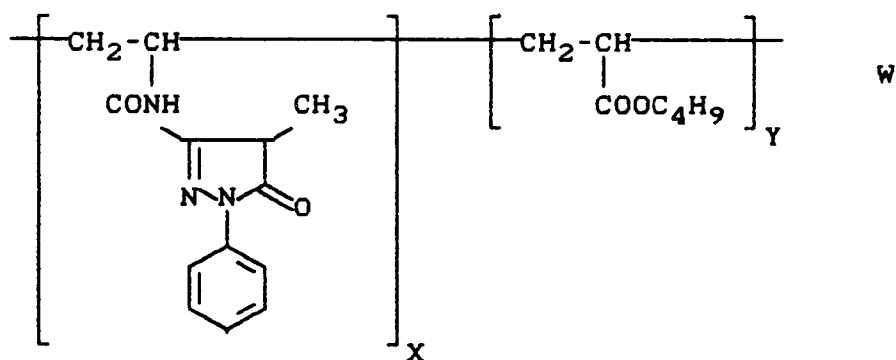
6. Eine gelbe Silberdispersion, enthaltend pro kg die 1,8 g Silbernitrat entsprechende Menge Silber und 12 g Gelatine. Die Farbdichte der Gelbfilterschicht, gemessen hinter einem Blaufilter, beträgt 0,6; der Silberauftrag pro m² beträgt 0,2 g Silber nitrat.

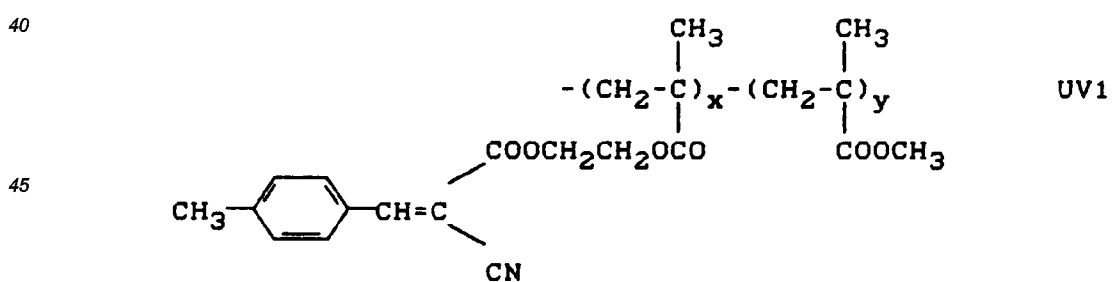
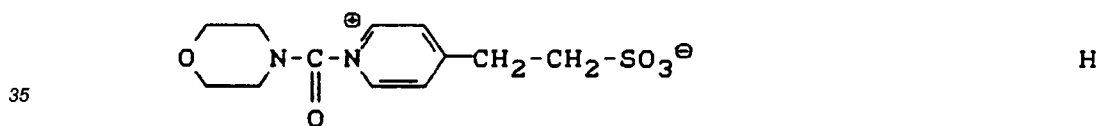
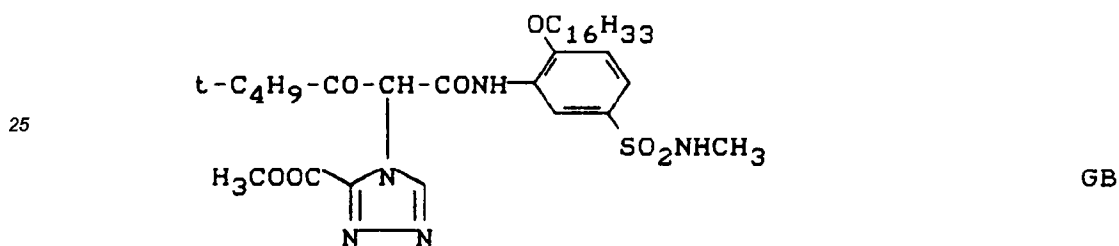
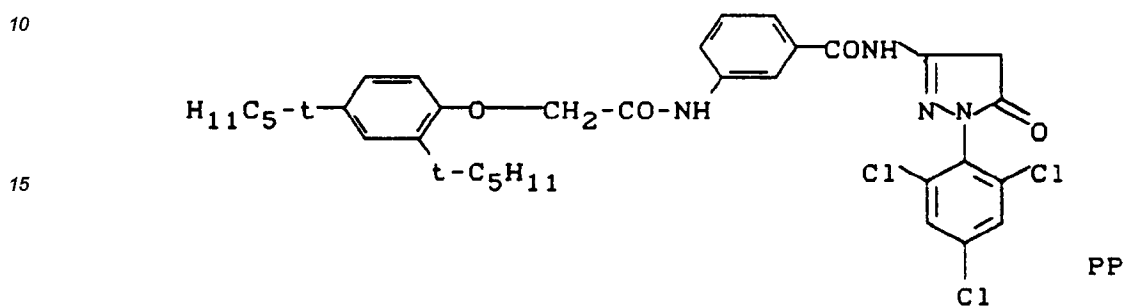
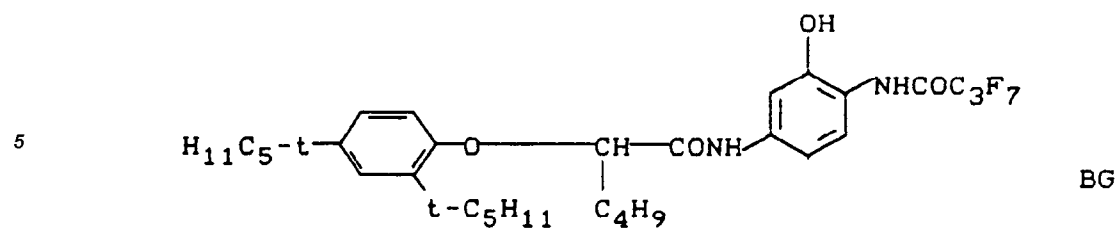
7. Eine unsensibilisierte Silberhalogenidemulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,6 μm , enthaltend pro kg 70 g Gelatine, 60 g Silber (davon 95 Mol-% in Form des Bromids und 5 Mol-% in Form des Iodids) und 140 g des Gelbkupplers GB.

Der Silberauftrag pro m² beträgt 1,5 g Silbernitrat.

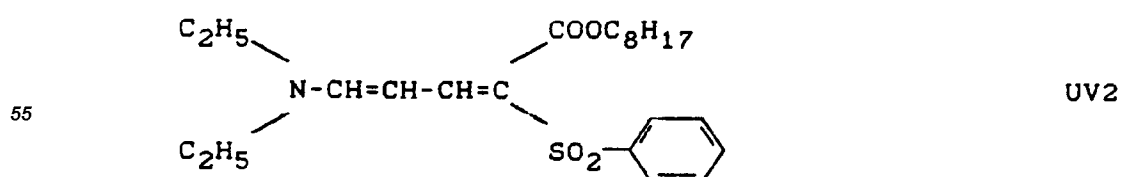
8. Eine 1 gew.-%ige Gelatinelösung mit einem Naßauftrag von 60 g pro m².

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





Gewichtsverhältnis x:y = 7:13



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

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

Die Verarbeitungsbäder hatten folgende Zusammensetzung:

20 Erstentwickler:

	Wasser	500 ml
25	Pentatrium-nitrilo-	2,0 g
	trimethylenphosphonsäure	
	Pentatrium-diethylen-	2,0 g
	triamin-pentaessigsäure	
30	Kaliumsulfid	30,0 g
	Hydrochinonsulfonsaures Kalium	22,0 g
35	Kaliumcarbonat	33,0 g
	1-Phenyl-4-methyl-4-hydroxy-	1,4 g
	methyl-3-pyrazolidon	
40	Natriumbromid	2,2 g
	Natriumthiocyanat	1,0 g
	Kaliumjodid	4,5 mg
45	mit Wasser auf 1 Liter auffüllen	
	pH-Wert (mit KOH bzw. H ₂ SO ₄	9,60
	einstellen)	

50

55

Umkehrbad

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

20 Farbentwickler:

	Wasser	800 ml
25	Pentanatrium-nitrilo-	2,0 g
	trimethylenphosphonsäure	
	Natriumsulfit	7,0 g
30	Phosphorsäure (85 %ig)	8,7 ml
	Kaliumbromid	1,0 g
	Kaliumjodid	30,0 mg
35	Kaliumhydroxid (45 %ige Lösung)	40,0 ml
	Citrazinsäure	1,25 g
	N-ethyl-N-(2-methansulfon-	11,0 g
40	amidoethyl)-2-methyl-1,4-	
	phenylendiamin sesquisulfat	
	3,6-dithiooctan-1,8-diol	1,0 g
45	mit Wasser auf 1 Liter auffüllen	
	pH-Wert (mit KOH bzw. H ₂ SO ₄	11,75 g
	einstellen)	

50

55

Konditionierbad:

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

15 Bleichbad G:

	Wasser	500 ml
20	Eisen-(III)-Salz der Nitrilo- diessigmonopropionsäure	88,0 g
	Nitrilodiessigmonopropionsäure	7,0 g
	Kaliumbromid	78,0 g
25	Bromwasserstoffsäure (48 gew.-%ig)	33,0 ml
	Kaliumnitrat	25,0 g
30	mit Wasser auf 1 Liter auffüllen	
	pH-Wert (mit Ammoniak bzw. HBr einstellen)	5,0

35 Fixierbad:

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

50 Stabilisierbad:

	Wasser	900 ml
55	Formalin (37 gew.-%ig)	6,0 ml
	Polyoxyethylen-p-monononyl- phenylether	0,5 ml

mit Wasser auf 1 Liter auffüllen

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

Beispiel 8 (Vergleich)

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

Bleichbad H:

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

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

Beispiel 9 (Vergleich)

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

Bleichbad I

Wasser	500 ml
Ammonium-Eisen-(III)-EDTA	124,0 g
Ethylendiamintetraessigsäure	10,0 g
(EDTA)	
Kaliumbromid	78,0 g
Bromwasserstoffsäure (48 gew.-%ig)	33,0 ml
Kaliumnitrat	25,0 g
mit Wasser auf 1 Liter auffüllen	
pH-Wert (mit Ammoniak bzw. HBr	5,7
einstellen)	

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

Tabelle 3

	Bleichbad	Anzeige des Silberdetektors*
5	G	4
	H	9
	I	4
10	* Werte über 6 zeigen das Vorhandensein von Restsilber an.	

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

20 Patentansprüche

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

$$(HOOC-CH_2)_2-N-CH_2-CH_2-COOH \quad (I)$$
entspricht, enthält, und
(2) auf einen pH-Wert x eingestellt ist, wobei $6,0 > x > 4,5$ gilt.
- 30 2. Bleichbad nach Anspruch 1, dessen Komplexbildner zu wenigstens 80 Mol-% der Formel I entspricht,
3. Bleichbad nach Anspruch 1 mit einem Überschuß an freiem Komplexbildner von 1 bis 120 Mol-%.
- 35 4. Bleichbad nach Anspruch 1, das Thiosulfat höchstens in einer Menge enthält, die zum Fixieren des nicht entwickelten Silberhalogenids nicht ausreicht.
5. Bleichbad nach Anspruch 1, das frei von Thiosulfat ist.

40 Claims

- 45 1. Bleaching bath which (1) contains an iron(III) complex, at least 20 mol.% of the complexing agent of which is of the formula I

$$(HOOC-CH_2)_2-N-CH_2-CH_2-COOH \quad (I)$$
and
(2) is adjusted to a pH value x, wherein $6.0 > x > 4.5$ applies.
- 50 2. Bleaching bath according to claim 1, at least 80 mol.% of the complexing agent of which is of the formula I.
3. Bleaching bath according to claim 1 with an excess of free complexing agent of 1 to 120 mol.%.
4. Bleaching bath according to claim 1, which contains thiosulphate at most in a quantity which is insufficient to fix the undeveloped silver halide.
- 55 5. Bleaching bath according to claim 1, which is free of thiosulphate.

Revendications

1. Bain de blanchiment qui (1) contient un complexe de fer III dont l'agent complexant correspond à la formule I pour au moins 20 % en mole
 5 $(\text{HOOC-CH}_2)_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (I)
 et
 (2) est réglé à un pH x, sachant que $6,0 > x > 4,5$.
- 10 2. Bain de blanchiment selon la revendication 1, dont l'agent complexant correspond à la formule I pour au moins 80 % en mole.
3. Bain de blanchiment selon la revendication 1 possédant un excès d'agent complexant libre de 1 à 120 % en mole.
- 15 4. Bain de blanchiment selon la revendication 1 qui contient du thiosulfate tout au plus dans une quantité insuffisante pour fixer l'halogénure d'argent non développé.
5. Bain de blanchiment selon la revendication 1 qui est dépourvu de thiosulfate.

20

25

30

35

40

45

50

55