

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **86108036.4**

⑤① Int. Cl.⁴: **G 03 C 7/40**

⑳ Anmeldetag: **12.06.86**

③① Priorität: **25.06.85 DE 3522622**

⑦① Anmelder: **AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **30.12.86**
Patentblatt 86/52

⑦② Erfinder: **Meckl, Heinz, Dr., Am Katterbach 54,
D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)**
Erfinder: **Häsele, Helmut, Fichtestrasse 80,
D-5090 Leverkusen (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB**

⑤④ **Stabilisierbad und Verfahren zur Herstellung fotografischer Bilder.**

⑤⑦ Wäßrige Stabilisierbäder, die einen Chelatbildner, ein lösliches Sulfit und ein Carbonylsulfitaddukt enthalten, sind für die Stabilisierung entwickelter Bilder geeignet.

EP 0 206 148 A2

5 AGFA-GEVAERT
Aktiengesellschaft D 5090 Leverkusen 1
Patentabteilung Jo/by-c

10

Stabilisierbad und Verfahren zur Herstellung fotografi-
scher Bilder

15

Die Erfindung betrifft ein wäßriges Stabilisierbad sowie ein Verfahren zur Stabilisierung entwickelter Bilder mit Hilfe dieses Stabilisierbades.

20

Üblicherweise werden fotografische Bilder nach Abschluß der Entwicklung und Fixage zur Verbesserung der Stabilität einer Wässerung unterworfen. Es ist bereits bekannt, die Wässerung durch Behandlung in einem sogenannten Stabilisierbad zu ersetzen. In der DE-A-3 123 771 ist ein wässerungsfreier Prozeß mit mehreren Stabilisierbädern angegeben, welche eine Phosphonsäure und ein Fungizid sowie Formaldehyd enthalten. Aus der DE-A 3 412 857 sind Stabilisierbäder bekannt, die Metallionen, Chelatbildner und Fungizide enthalten.

25

30

Der Ersatz der Wässerung durch Behandlung in einem Stabilisierbad kann dann vorteilhaft sein, wenn die Kosten für das zur Wässerung verwendete Wasser, die Wasseraufbereitung und Entsorgung hoch sind. Ein Stabilisierbad, das als Ersatz für die Wässerung dienen soll, darf keinen nach-

35

A-G 5050-EP

5 teiligen Einfluß auf die Bildfarbstoffe, keine Vergilbung
und kein Wachstum von Mikroorganismen fördern. Außerdem
sollten sie in den gängigen Verarbeitungsmaschinen ein-
setzbar sein und eine einwandfreie Bildproduktion auch bei
10 Bädern, insbesondere Bleichfixierbädern, ermöglichen.

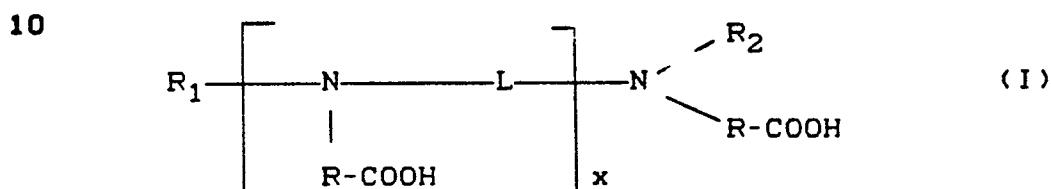
Besonders wichtig ist, daß das Stabilisierbad im ge-
brauchten Zustand klar bleibt. Es geschieht leicht, daß
sich Mikroorganismen ausbreiten und daß Silbersulfid
15 als Folge der Zersetzung von eingeschlepptem Thiosulfat
ausfällt. Die bisher bekannten Stabilisierbäder genügen
diesen Anforderungen nicht befriedigend.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes
20 Stabilisierbad anzugeben, das selbst unter stärkster Be-
lastung im praktischen Gebiet sehr gute Ergebnisse
liefert. Insbesondere sollen sich die Minimaldichten nicht
verschlechtern, die Bildfarbstoffdichten sollen erhalten
bleiben, das Wachstum von Mikroorganismen soll unterdrückt
25 werden und Ausfällungen beim Gebrauch, z.B. von Silber-
sulfid oder Schwefel, sollen vermieden werden.

Es wurde nun ein wäßriges Stabilisierbad für fotografische
Aufzeichnungsmaterialien gefunden, welches einen Chelat-
30 bildner enthält. Erfindungsgemäß ist zusätzlich enthalten

- a) ein lösliches Sulfit und
- b) ein Carbonylsulfitaddukt und/oder ein Schwefligsäure-
35 ester eines wenigstens 3-wertigen Alkohols.

5 Als Chelatbildner eignen sich die üblichen Chelatbildner,
die zur Chelatisierung von Metallionen bekannt sind.
Brauchbare Aminopolycarbonsäuren lassen sich beispiels-
weise durch folgende allgemeinen Formel (I) darstellen



15 worin bedeuten:

L gegebenfalls substituiertes Alkylen, z.B. Hydroxy-
alkylen, gegebenfalls substituiertes Cycloalkylen
oder ein durch ein oder mehrere Heteroatome, wie
20 Sauerstoff, unterbrochenes Alkylen,

x 0, 1 oder 2,

25 R niederes Alkylen, z.B. Methylen und Ethylen ein-
schließlich eines substituierten niederen Alkylens
z.B. Alkylen substituiert durch Alkyl, Aryl, Aralkyl,
einschließlich substituiertes Alkyl, Aryl und Aralkyl
und

30 R₁ und R₂ (gleich oder verschieden) Wasserstoff, gegeb-
nenfalls substituiertes niederes Alkyl, gegeb-
nenfalls substituiertes Aralkyl oder gegeben-
falls substituiertes Aryl; Beispiele für substi-
tuierte Alkylgruppen, die für R₁ und für R₂
35 stehen sind Alkyl substituiert mit Hydroxyl,

- 5 Halogen, Alkoxy, Carbamoyl, Amino, Amino substituiert z.B. Dihydroxy-alkylamino, Epoxy, Carboxy, Sulfo, Phosphono, Mercapto, Alkylmercapto, Alkoxycarbonyl, ein Stickstoff enthaltender heterocyclischer Ring, z.B. Pyridyl:
- 10 Beispiele für substituierte Arylgruppen und Aralkylgruppen, die für R_1 und/oder R_2 stehen sind: Aryl und Aralkyl substituiert durch Hydroxy, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Nitro, Carboxyl und Sulfo.

15

Als Beispiele für Polyaminopolycarbonsäuren die der obigen allgemeinen Formel entsprechen, seien folgende Verbindungen genannt:

20 Tabelle 1

- 1.1 Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure
1.2 1,2-Propylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure
1.3 Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetrapropionsäure
- 25 1.4 N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin-N,N',N'-triessigsäure
1.5 N-(2-Hydroxypropyl)-ethylendiamin-N,N',N'-triessigsäure
1.6 N-(2,3-Dihydroxypropyl)-ethylendiamin-N,N',N'-triessigsäure
- 30 1.7 N,N'-Di-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin-N,N'-diessigsäure
1.8 Diethylentriamin-N,N,N'',N''-pentaessigsäure
1.9 Nitrilotriessigsäure

35

- 5 1.10 Ethylendiamin-N,N'-di-(o-hydroxyphenylelessigsäure)
 1.11 Di-(2-hydroxyethyl)-aminoessigsäure
 1.12 2-Hydroxyethyl-amino-diessigsäure
 1.13 1,2-Aminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäure
 1.14 2,3-Dihydroxypropyl-aminodiessigsäure
 10 1.15 Ethylenglykol-bis(2-aminoethyl)-N,N,N',N'-tetra-
 essigsäure
 1.16 N,N'-Di-[3-di-(2-hydroxyethyl)-amino-2-hydroxy-
 propyl]-ethylendiamin-N,N'-diessigsäure
 1.17 N-(2-Hydroxyethyl)-N'-(α-pyridinomethyl)-ethylen-
 15 diamin-N,N'-diessigsäure
 1.18 N-(2-Hydroxyethyl)-N'-phosphonomethyl-ethylendiamin-
 N,N'-diessigsäure
 1.19 N-(2,3-Dihydroxypropyl)-N'-(2-sulfoethyl)-ethylen-
 diamin-N,N'-diessigsäure
 20 1.20 N-(2-Mercapto-1-carboxy-ethyl)-N'-(2-hydroxyethyl)-
 ethylendiamin-N,N'-diessigsäure
 1.21 N-(3,5-Dichlor-4-hydroxy-benzyl)-N'-(2-hydroxy-
 ethyl)-ethylendiamin-N,N'-diessigsäure
 1.22 2-Hydroxy-propylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure
 25

Besonders bevorzugte Chelatbildner sind Phosphonsäuren
 entsprechend folgender Formel (II)



30

in der

- M ein Wasserstoffatom oder ein wasserlöslich machendes
 Kation, beispielsweise ein Alkalimetallatom, z.B. ein
 35 Natrium- oder Kaliumatom, eine Ammonium-, Pyridi-
 nium-, Triethanolammonium- oder Triethylammonium-
 gruppe,

- 5 B ein gegebenenfalls substituiertes Bindeglied,
insbesondere $(CH_2)_n$, wobei n eine ganze Zahl, vor-
zugsweise 1 oder 2 ist, oder eine substituierte
Alkylengruppe
- 10 R_{10}, R_{11} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff,
eine gegebenenfalls substituierte Carbamoylgruppe,
eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit
vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. eine
Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Butyl-
15 gruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe,
z.B. eine Phenyl-, o-, m- und p-Tolyl-, o- und
p-Carboxyphenylgruppe sowie deren wasserlösliche
Salze, wie z.B. die Natrium- und Kaliumsalze, eine
gegebenenfalls substituierte Aralkylgruppe mit vor-
20 zugsweise 7 bis 9 Kohlenstoffatomen, z.B. eine
Benzyl- β -phenethyl- oder o-Acetamidobenzylgruppe,
eine gegebenenfalls substituierte alicyclische Gruppe
mit vorzugsweise 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. eine
Cyclohexyl- oder Cyclopentylgruppe, oder einen
gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest,
25 z.B. eine Heterocyclalalkylgruppe, z.B. eine
Morpholin-, Pyrrolidylalkyl-, Benzthiazolylmethyl-
oder Tetrahydrochinolylmethylgruppe bedeuten.
- 30 R_{10} und R_{11} können, insbesondere dann, wenn sie eine
Alkylgruppe bedeuten, mit wenigstens einer Hydroxyl-
gruppe-, $-PO_3M_2$ -, $-CH_2PO_3M_2$ - oder $-N(CH_2)_nPO_3M_2$ -Gruppe,
weiter substituiert sein, wobei M die oben angegebene
Bedeutung hat.

35

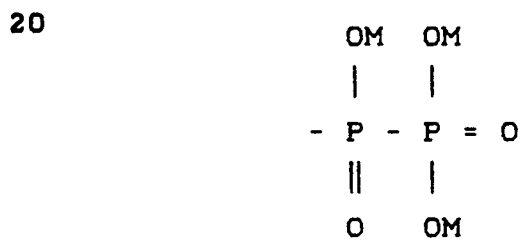
- 5 Ganz besonders bevorzugte Chelatbildner entsprechen der folgenden Formel (III)



- 10 worin

R_{10} , R_{11} und M die unter Formel (II) angegebene Bedeutung haben.

- 15 Unter erfindungsgemäß zu verwendenden Phosphonsäuren werden auch derartige verstanden, die statt einer PO_3M_2 -Gruppe eine kondensierte Phosphonsäuregruppierung, z.B. der folgenden Struktur



25

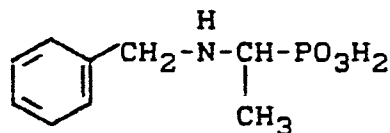
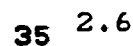
aufweisen.

Besonders bevorzugte Phosphonsäuren der Formel (II) sind in folgender Tabelle 2 angegeben:

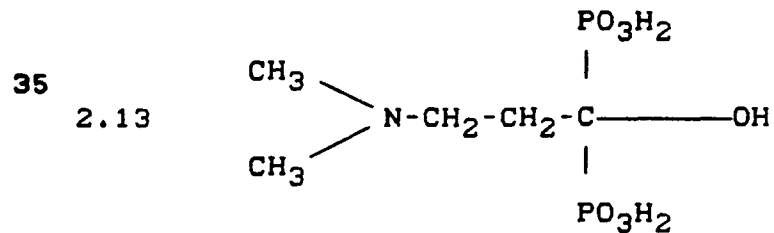
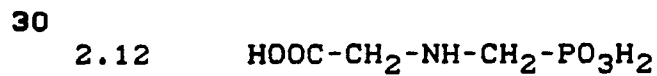
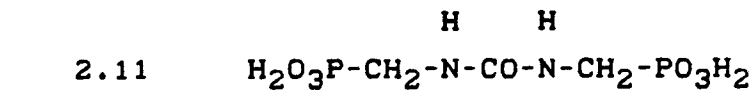
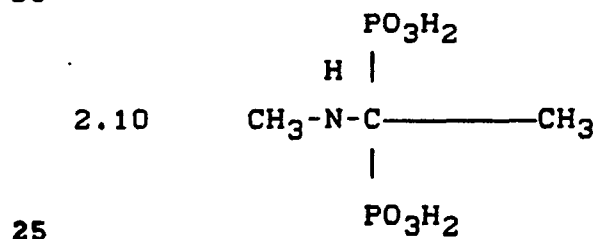
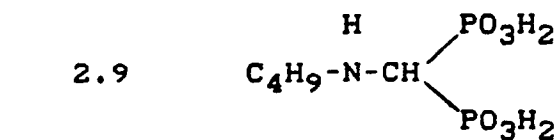
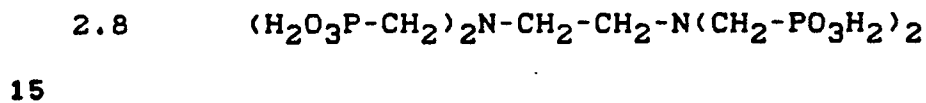
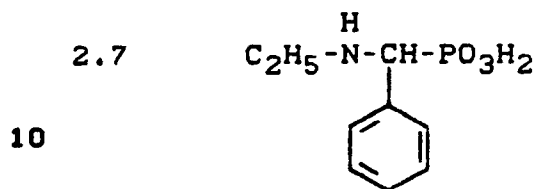
30

35

10



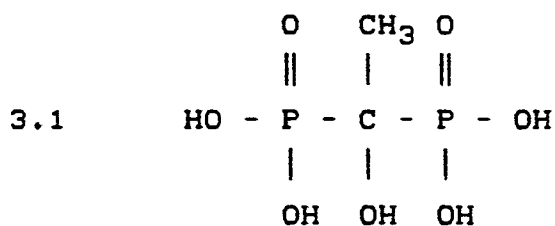
5 Tabelle 2 (Fortsetzung)



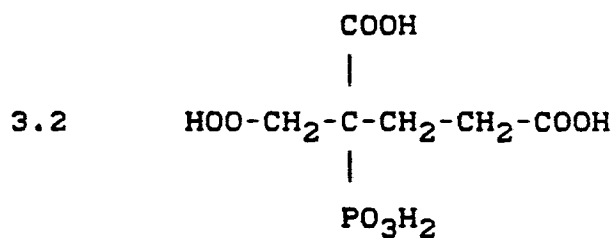
5 Bevorzugte Verbindungen der Formel (III) sind in folgender Tabelle angegeben:

Tabelle 3

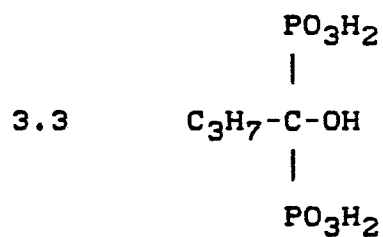
10



15

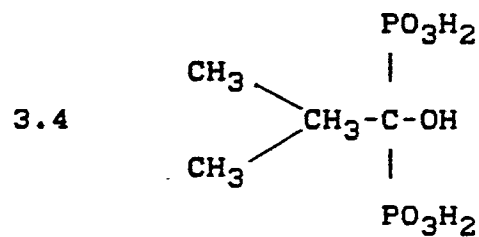


20



25

30



35

5 Es können die in fotografischen Bädern üblicherweise ver-
wendeten wasserlösliche Sulfite verwendet werden. Beson-
ders bevorzugt sind Sulfite folgender Kationen: Ammonium,
Zink, Aluminium, Alkali, insbesondere vom Natrium oder
Kalium und Erdalkali, insbesondere von Magnesium oder
10 Calcium.

Als Carbonylbisulfitaddukte sind die in fotografischen
Bädern üblicherweise verwendeten Verbindungen geeignet.
Besonders geeignete Carbonylbisulfitaddukte leiten sich
15 ab von:

1. Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, Acetaldehyd und
homologen Aldehyden
- 20 2. von Carbonylbisulfitaddukten mit zwei Bisulfitresten,
insbesondere vom Glutardialdehyd und homologen
Dialdehyden
3. von Ketonen, insbesondere vom Cyclohexanon.

25

Besonders bevorzugte Ester der schwefligen Säure sind die
des Glycerins und des Pentaerythrits.

Ein besonders bevorzugtes Addukt ist Formaldehydbisulfit.
30

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Stabilisierbäder liegt
vorzugsweise zwischen 0,5 und 10, insbesondere zwischen
3,0 und 9,0 und ganz besonders bevorzugt zwischen 4,0 und
7,5. Das Stabilisierbad kann in an sich bekannter Weise
35 gepuffert werden. Zur Pufferung sind insbesondere
geeignet

5 Acetate, Borate, Metaborate, Phosphate, Monocarboxylate, Dicarboxylate, Polycarboxylate, Oxycarboxylate, Aminosäuresalze, Aminocarboxylate, primäre Phosphate, sekundäre Phosphate und tertiäre Phosphate.

10 Das erfindungsgemäße Stabilisierbad kann zusätzlich weitere Verbindungen zur Erzielung bestimmter Eigenschaften enthalten, beispielsweise:

Metallsalze,
optische Aufheller,
15 organische Lösungshilfsmittel, z.B. Ethylenglykol, Polyethylenglykol oder Polyvinylpyrrolidon,
Fungizide, Bakterizide und sonstige Konservierungsstoffe, wie z.B. Natriumbenzoat, Butylhydroxybenzoat, Antibiotika, Essigsäureanhydrid bzw. wasserfreie Essigsäure, Kalium-
20 sorbat, Thiabendazol und ortho-Phenylphenol; 5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on, 2-Octyl-4-isothiazolin-3-on, 1,2-Benzisothiazolin-3-on und
Härtungsmittel.

25 Die Behandlung in dem Stabilisierbad erfolgt in den üblicherweise verwendeten Temperaturbereich, insbesondere zwischen 20 und 45° C. Die Behandlungsdauer liegt vorzugsweise zwischen 20 Sekunden und 5 Minuten.

30 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Stabilisierbad in Form einer Kaskade geführt. Hierbei werden mehrere Stabilisierungsbäder verwendet. Hierbei wird frisches Stabilisierungsbad vorzugsweise dem letzten Tank zugegeben, so daß es die aufeinanderfolgenden Tanks entgegen der Laufrichtung des zu
35

5 verarbeitenden fotografischen Aufzeichnungsmaterials durchläuft. Ein Volumenüberschuß tritt bei dieser Ausführung beim ersten Tank der Kaskade wieder aus.

10 Insbesondere bei Verwendung einer derartigen Kaskade ist es nicht notwendig, daß das fotografische Material zum Abschluß mit Wasser gewaschen werden muß. Es kann aber vorteilhaft sein, nach Abschluß der Stabilisierung das Aufzeichnungsmaterial kurz mit Wasser abzuspülen.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt wenigstens einen Entwicklungsschritt, bei welchem das belichtete Silber- halogenid zu Silber reduziert wird, bei farbfotografischen Materialien eine Bleichung zur Oxidation des reduzierten Silbers und eine Fixage zur Entfernung der Silbersalze aus
20 den Auszeichnungsmaterialien. Bleichung und Fixage können in an sich bekannter Weise unter Umständen zusammengefaßt werden.

Bei der Entwicklung können die üblichen Bedingungen der
25 Farbentwicklung eingehalten werden. In der Regel findet die Entwicklung bei einem pH-Wert von über 8, vorzugsweise von über 9,5 statt. Die Konzentration der Farbentwickler- substanzen hängt jeweils von den Umständen ab, eine Kon- zentration von etwa 4 bis 40 mMol/l der gebrauchsfertigen
30 Entwicklerlösung ist besonders bevorzugt.

Die Entwicklung kann in Gegenwart von pH-Puffern, Entwick- lungsinhibitoren, Antischleiermitteln, Komplexbildnern zur Wasserenthärtung, Konservierungsmitteln, Entwicklungsbe-
35 schleunigern, Konkurrenzkupplern, Verschleierungsmitteln,

- 5 Halbsensitizersverbindungen und Viskositätsmodifizierungsmitteln durchgeführt werden: verwiesen wird auf die Research Disclosure 17 544 vom Dezember 1978, herausgegeben von Industrial Opportunities Ltd., Homewell Havant, Hampshire, Großbritannien, Abschnitt XXI und Ullmanns
- 10 Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 18, 1979, insbesondere Seiten 451, 452 und 463 bis 465. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Entwicklerzusammensetzungen und Verarbeitungsverfahren wird angegeben von Grant Haist, Modern Photographic Processing, John Wiley
- 15 and Sons, 1973, Volume 1 und 2.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die üblichen Entwicklersubstanzen verwendet werden. Diese enthalten als

20 Farbentwicklersubstanz vorzugsweise p-Phenylendiamin-Derivate, z.B.: N,N-Dimethylp-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-methoxyethyl-anilin, 2-Amino-5-diethyl-amino-toluol, N-Butyl-N- α -sulfoethyl-p-phenylendiamin, 2-Amino-5-(N-ethyl-N- β -methansulfonamidoethylamino)-

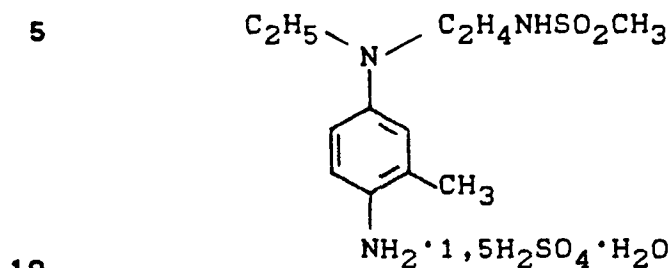
25 toluol, N-Ethyl-N- β -hydroxyethyl-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Amino-5-(N-ethyl-N- β -hydroxyethylamino)-toluol. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise beschrieben in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3100 (1951). Es können zusätzlich aber auch

30 Schwarz/Weiß-Entwicklersubstanzen verwendet werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Entwicklungsbad folgende Entwicklersubstanzen A

35

A-G 5050



Das Entwicklerbad kann in bekannter Weise mit einer Regeneratorlösung ergänzt werden.

15 Den Entwicklerzusammensetzungen können weiterhin Verbindungen zum Oxidationsschutz, wie z.B. Hydroxylamin, Ascorbinsäure, bestimmte Zucker und Glucosamin, Komplexbildner, die üblichen Pufferverbindungen, Entwicklungsbeschleuniger, Antischleiermittel, Konkurrenzkuppler, Tenside und Weißtöner zugefügt werden. Verwiesen wird in 20 diesem Zusammenhang auf Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Band 18, 1979, insbesondere Seiten 451, 452 und 463 bis 465. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Entwicklerzusammensetzungen und 25 Verarbeitungsverfahren wird angegeben von Grant Haist, Modern Photographic Processing, John Wiley and Sons, 1973, Volume 1 und 2.

Die Regenerierquote ist abhängig unter anderem von der Zusammensetzung des Aufzeichnungsmaterials und den Be- 30 standteilen der Regeneratorlösung.

35

A-G 5050

5 Im Anschluß an die Entwicklung kann in an sich üblicher
Weise gebleicht und fixiert werden, wobei diese Schritte
auch zusammengefaßt werden können. Es können die üblichen
Bleichmittel verwendet werden. Besonders geeignet sind
Salze und Komplexe des dreiwertigen Eisens sowie Per-
10 sulfate. Geeignete Eisen-III-Komplexe sind z.B. Komplexe
mit Aminopolycarbonsäuren, z.B. Ethylendiamin-tetraessig-
säure, Nitrilotriessigsäure und 1,3-Diamino-2-propanol-
tetraessigsäure und Hexacyanoferrate. Zur Fixage können
übliche Fixierbäder verwendet werden, die als Hauptbe-
15 standteil ein Silberhalogenidlösungsmittel enthalten. Be-
sonders bevorzugt sind Thiosulfate. Weiterhin können die
Fixierbäder Sulfite, Borate und sonstige übliche Zusätze
enthalten.

20 Den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten
der zu verarbeitenden Materialien sind vorzugsweise Farb-
kuppler zugeordnet, die mit Farentwickleroxida-
tionsprodukten unter Bildung eines Farbstoffes reagieren
können. Bevorzugt sind die Farbkuppler direkt benachbart
25 zur Silberhalogenidemulsionsschicht und insbesondere in
dieser selbst enthalten.

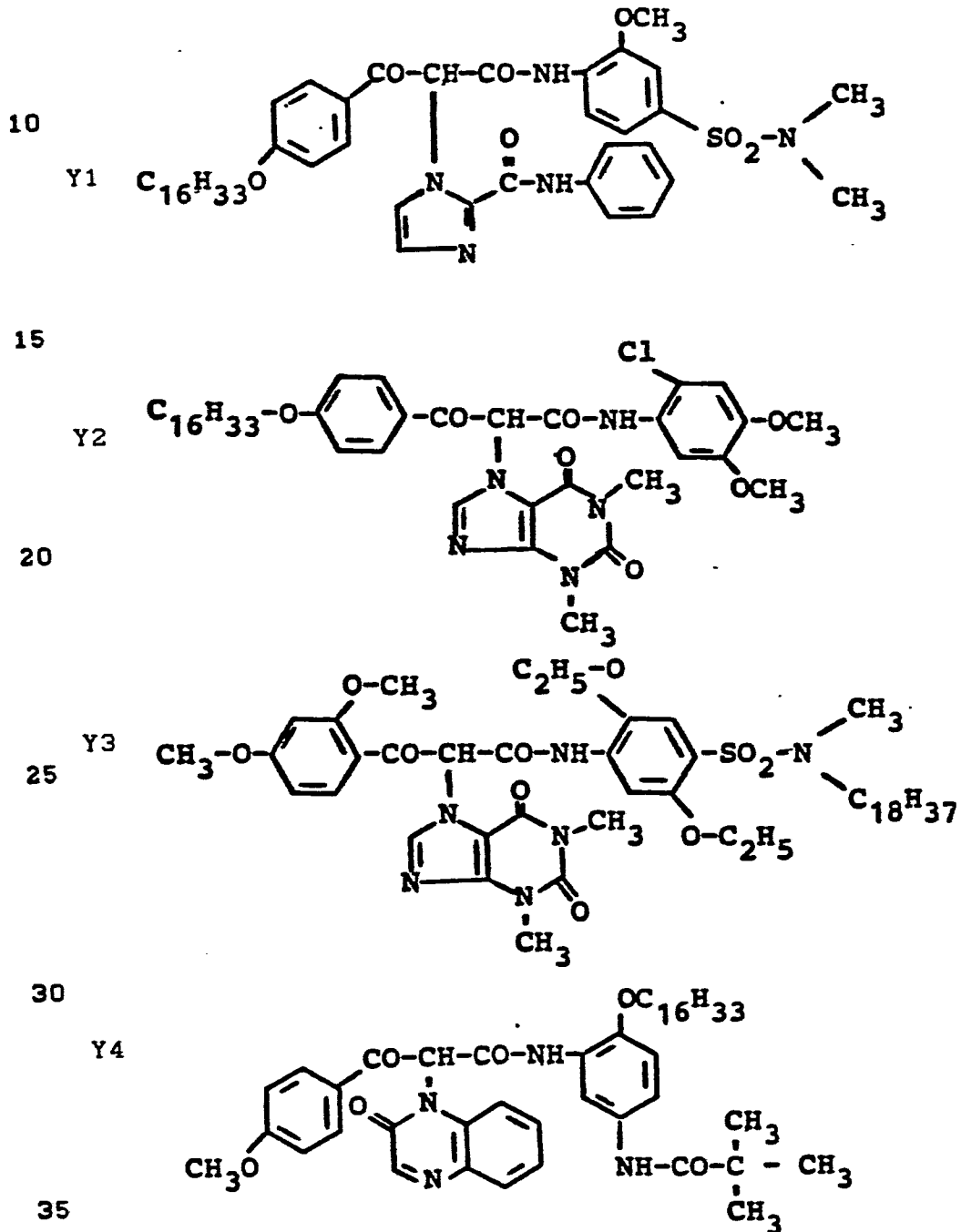
So kann die rotempfindliche Schicht beispielsweise einen
nicht diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des blau-
30 grünen Teilfarbenbildes enthalten, in der Regel einen
Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Die grünempfind-
liche Schicht kann beispielsweise mindestens einen nicht
diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen
Teilfarbenbildes enthalten, wobei üblicherweise Farbkupp-
35 ler vom Typ des 5-Pyrazolons verwendet werden. Die

5 blauempfindliche Schicht kann beispielsweise mindestens einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes, in der Regel einen Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung enthalten. Bei den Farbkupplern kann es sich z.B. um 6-, 4- und um
10 2-Äquivalentkupplern handeln. Geeignete Kuppler sind beispielsweise bekannt aus den Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. Pelz in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III, Seite 111 (1961), K. Venkataraman in "The Chemistry
15 of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971) und T.H. James, "The Theory of the Photographic Process", 4. Ed., S. 353-362, sowie aus der Zeitschrift Research Disclosure Nr. 17643 vom Dezember 1978, Abschnitt VII, veröffentlicht von Industrial Opportunities Ltd.,
20 Homewell Havant, Hampshire, PO9 1 EF in Großbritannien. Gegebenenfalls können auch Kuppler eingesetzt werden, die Farbstoffe mit einer gewissen Mobilität bei der Farbentwicklung ergeben.

25 Zur Verbesserung der Farbwiedergabe können die üblichen Maskenkuppler verwendet werden. Das Aufzeichnungsmaterial kann weiterhin DIR-Verbindungen und Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten keinen Farbstoff ergeben, enthalten. Die von den DIR-Verbindungen
30 abspaltbaren Inhibitoren können unmittelbar oder über nicht hemmende Zwischenverbindungen abgespalten werden.

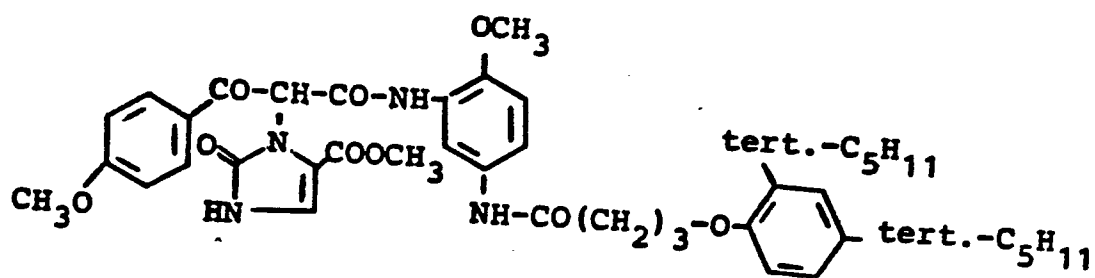
Verwiesen wird auf GB 953 454, US 3 632 345, US 4 248 962 und GB 2 072 363 und Research Disclosure Nr. 10226 vom
35 Oktober 1972.

5 Beispiele für besonders geeignete Gelbkuppler sind in folgender Tabelle angegeben:



5

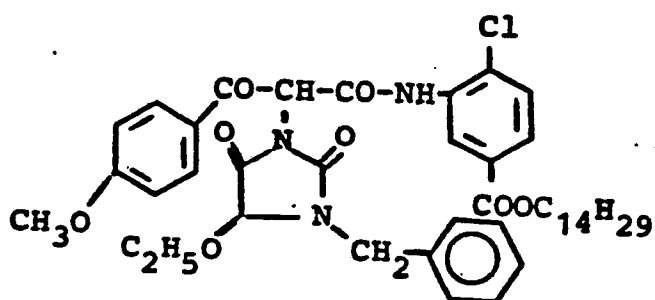
Y5



10

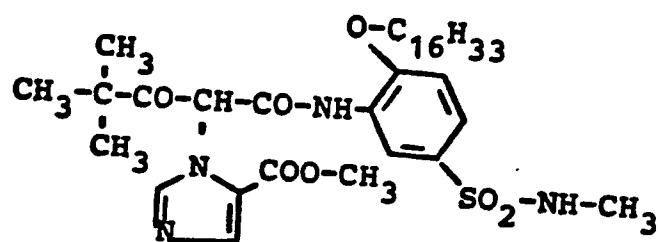
Y6

15



20

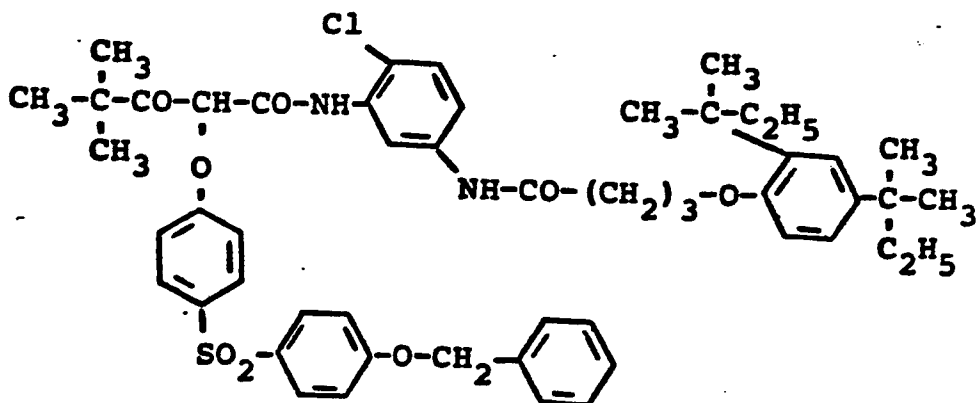
Y7



25

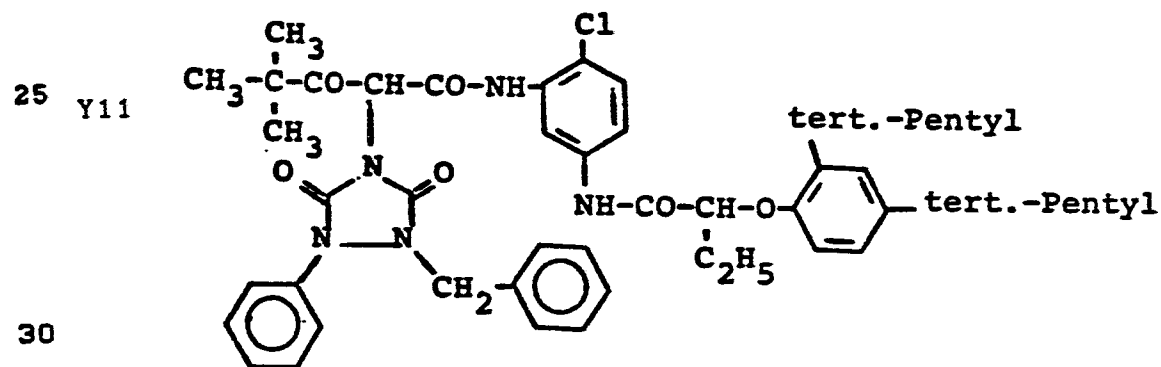
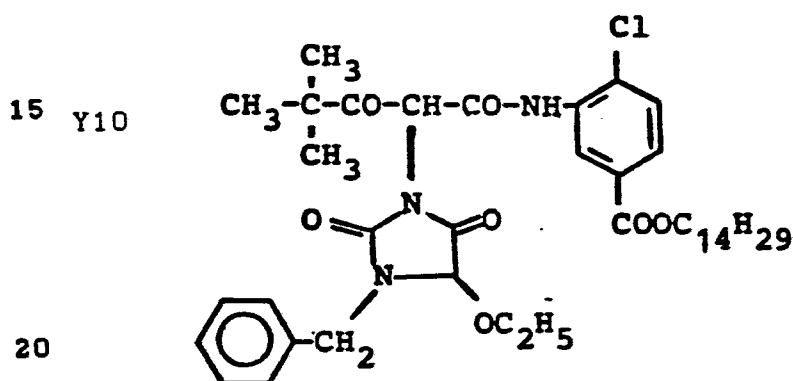
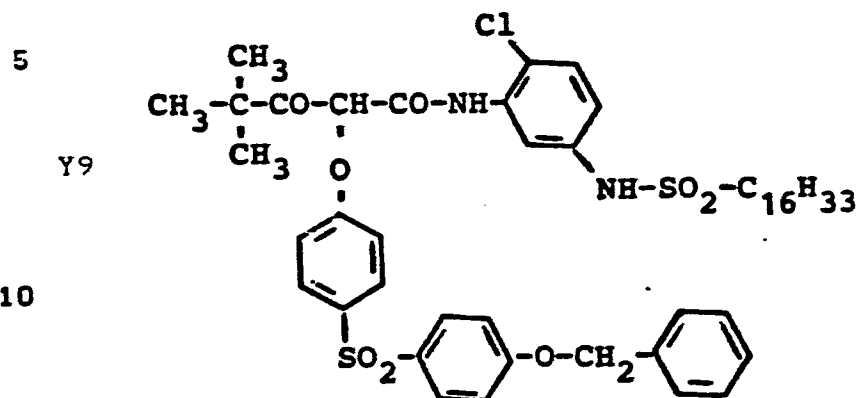
Y8

30



35

0206148

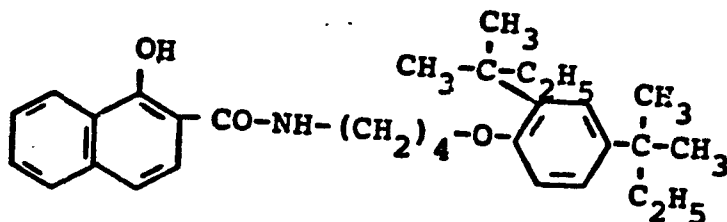


35

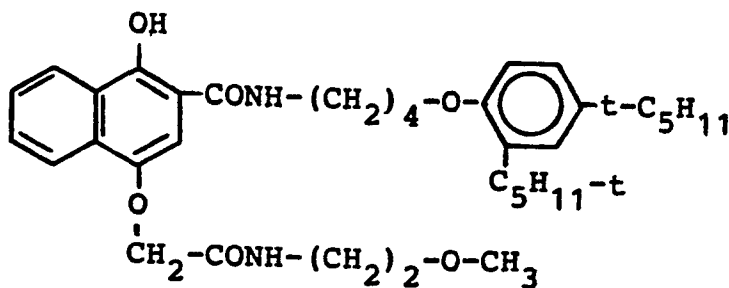
A-G 5050

5 Beispiele für besonders geeignete Blaugrünkuppler sind in folgender Tabelle angegeben:

10 C1

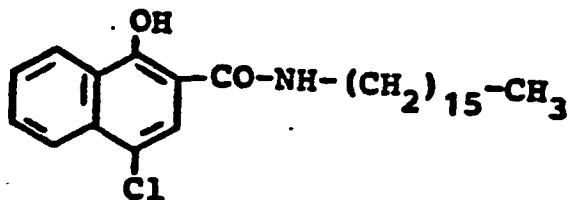


15 C2



20

25 C3

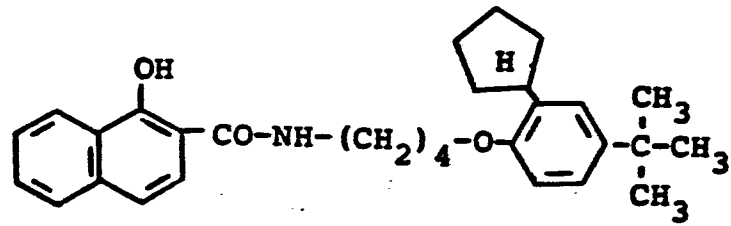


30

35

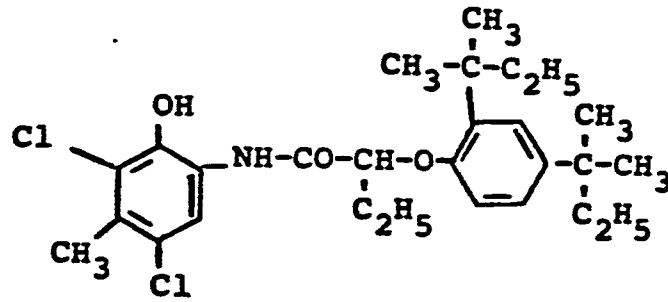
5

C4



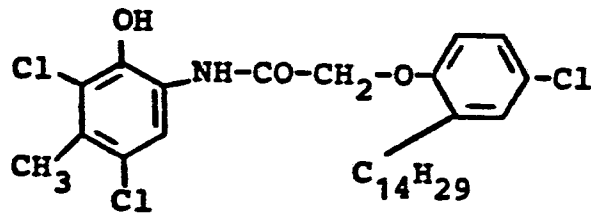
10

15 C5



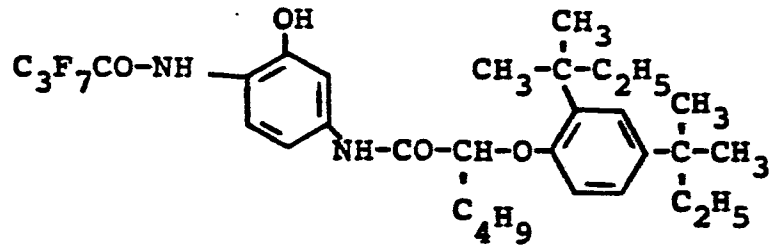
20

C6

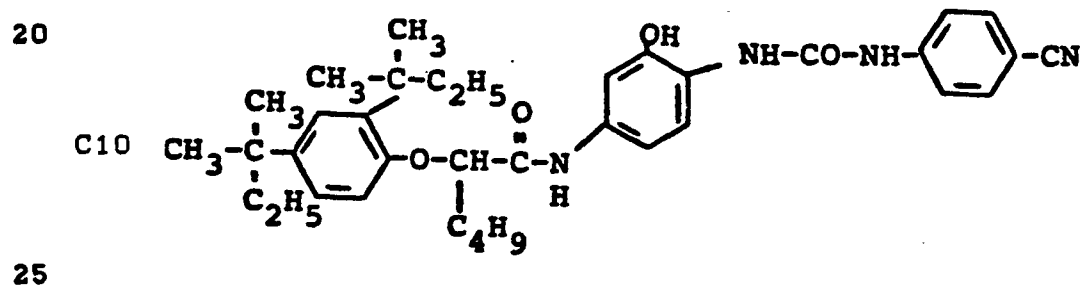
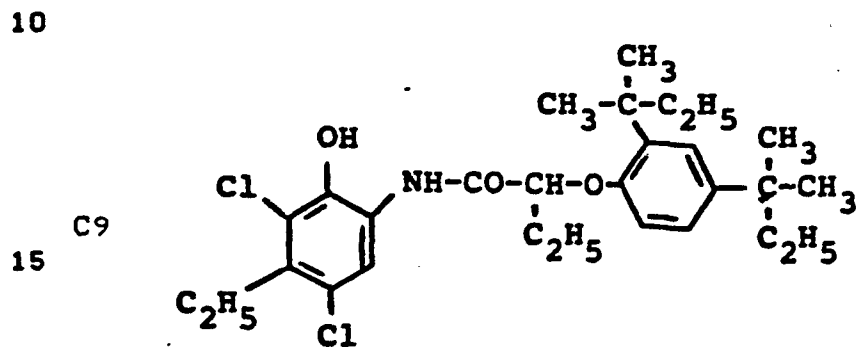
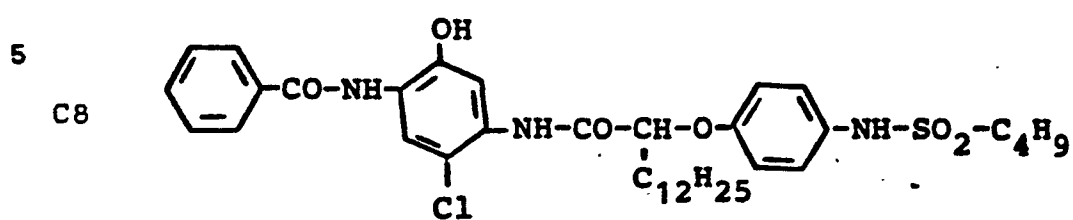


25

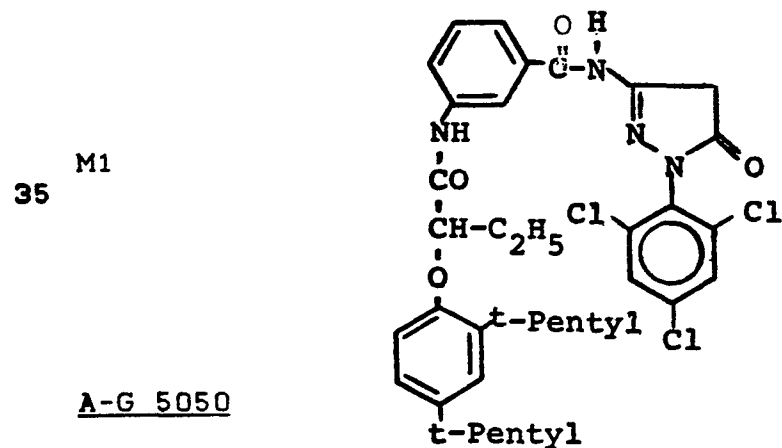
30 C7

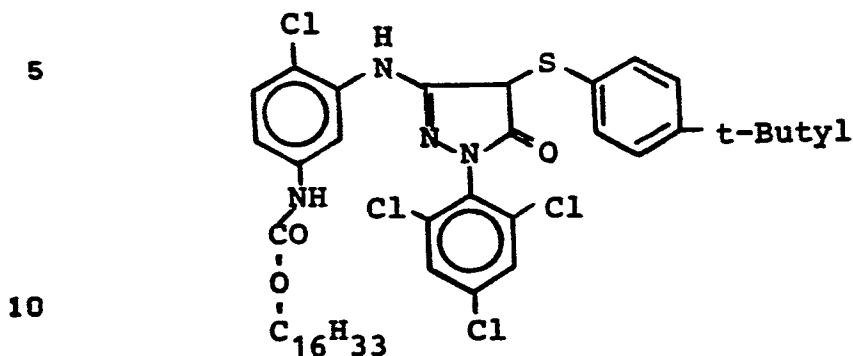


35



30 Typische Purpurkuppler sind im folgenden angegeben:





Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen filmbildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere Gelatine. Begußhilfsmittel und Weichmacher können verwendet werden. Verwiesen wird auf die in der oben angegebenen Research Disclosure 17 643 in Abschnitt IX, XI und XII angegebenen Verbindungen.

20 Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des heterocyclischen Ethylenimins und des Acryloyltyps. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem Verfahren der deutschen Offenle-

25 gungsschrift 2 218 009 zu härten, um farbfotografische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung geeignet sind. Es ist ferner möglich, die fotografischen Schichten bzw. die farbfotografischen Mehrschichtenmaterialien mit Härtern der Diazin-

30 Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 439 551, 2 225 230, 2 317 672 und aus der oben angegebenen Research Disclosure 17 643, Abschnitt XI bekannt.

35

⁵ Weitere geeignete Zusätze werden in der Research Disclosure 17 643 und in "Product Licensing Index" von Dezember 1971, Seiten 107-110, angegeben.

10

15

20

25

30

35

5 Beispiel 1

Ein handelsübliches Colorpapier mit einer blau-, einer grün- und einer rotempfindlichen Silberhalogenidemulsions-
schicht wurde bildmäßig belichtet und folgendermaßen ver-
10 arbeitet:

	3,5 min Entwicklung,	38°C, Regenerierquote 160 ml/m ²
	1,5 min Bleichfixierbad,	33°C, Regenerierquote 100 ml/m ²
15	1 min Stabilisierbad (Stufe 1)	30°C, } in Dreifach- kaskade angeordnet
	1 min Stabilisierbad (Stufe 2)	
	1 min Stabilisierbad (Stufe 3)	

20

Zusammensetzung der Bäder

Entwickler, 1 Liter

	Benzylalkohol	13	ml
25	Hydroxylammoniumsulfat	3	g
	Natriumsulfit	2	g
	4-Amino-N-ethyl-N(β-methan-sulfon- amido-ethyl)-m-toluidin-sesquisulfat (Monohydrat)	4,5	g
30	Kaliumcarbonat	36	g
	Kaliumbromid	1,4	g
	Diethylen-triamino-pentaessigsäure, Pentanatriumsalz	2	g
	Diethylenglykol	12	ml
35	pH =	10,4	

5 Bleichfixierbad, 1 Liter

In Angleichung an den gebrauchten Zustand enthält es zusätzlich Silber und Entwicklersubstanz:

- 10 Ammonium-Eisensalz der Ethylendiamin-
tetraessigsäure 45 g
Natriumsulfit 5 g
Ethylendiamintetraessigsäure 5 g
Ammoniumthiosulfat 100 g
- 15 4-Amino-N-ethyl-N(β-methansulfonamido-
ethyl)-m-toluidin-sesquisulfat (Mono-
hydrat) 2 g
Silber (13,5 g Silberchlorid im Bad auf-
gelöst) 10 g
- 20 pH = 8,0 (mit Kaliumcarbonat eingestellt)

- Die drei Stufen 1, 2, 3 der Stabilisierbadkaskade enthalten unterschiedliche Mengen von eingeschlepptem Bleichfixierbad. Für den Gleichgewichtszustand, der sich aus der
- 25 Verschleppung von Bleichfixierbad und der Regenerierquote für das Stabilisierbad errechnet, ergeben sich folgende Zusammensetzungen der drei Stufen:

- 1 l Stufe 1 besteht aus 800 ml der in folgenden angegebenen Auffüllmittel und 200 ml des oben angegebenen Bleichfixierbades
- 30 1 l Stufe 2 besteht aus 960 ml der in folgenden angegebenen Auffüllmittel und 40 ml des oben angegebenen Bleichfixierbades
- 35 1 l Stufe 3 besteht aus 992 ml der in folgenden angegebenen Auffüllmittel und 8 ml des oben angegebenen Bleichfixierbades.

5 Versuche mit verschiedenen Stabilisierbädern

In den Versuchen b) - h) wird der pH-Wert auf 4 gestellt.

Versuch a)

Es wird als Auffüllmittel Wasser eingesetzt. Regenerier-
10 quote und Bleichfixierbadanteile der einzelnen Stufen
bleiben unverändert.

Versuch b)

Als Auffüllmittel wird eine wäßrige Lösung von 1 g
15 Kaliumdisulfit pro Liter eingesetzt.

Versuch c)

Als Auffüllmittel wird eine wäßrige Lösung von 2,5 g
Formaldehyd- natriumbisulfit pro Liter eingesetzt.
20

Versuch d)

Als Auffüllmittel wird eine wäßrige Lösung von 2,5 ml
Ethanoldiphosphonsäure (60 %ig) pro Liter eingesetzt.

25 Versuch e)

Als Auffüllmittel wird eine wäßrige Lösung von 1 g
Kaliumdisulfit und 2,5 g Formaldehydnatriumbisulfit pro
Liter eingesetzt.

30 Versuch f)

Als Auffüllmittel wird eine wäßrige Lösung von 1 g
Kaliumdisulfit und 2,5 ml Ethanoldiphosphonsäure (60 %ig)
pro Liter eingesetzt.

35

5 Versuch g)

Als Auffüllmittel wird eine wäßrige Lösung von 2,5 g Formaldehyd- natriumbisulfit und 2,5 ml Ethanoldi-phosphonsäure (60 %ig) pro Liter eingesetzt.

10 Versuch h)

Als Auffüllmittel wird eine wäßrige Lösung von 2,5 ml Ethanoldiphosphonsäure (60 %ig), 2,5 g Formaldehyd-natriumbisulfit und 1 g Kaliumdisulfit pro Liter eingesetzt.

15

Versuch i)

Es wird anstelle der Stabilisierungskaskade eine Wässerung mit fließendem Wasser in einem Einzeltank von 3 min Dauer bei 30° durchgeführt. Wassermenge 5 l pro m².

20

Die in den Versuchen a) bis i) verarbeiteten Stufenkeile wurden einer Lagerung bei 60°C und 90 % relativer Feuchte über einen Zeitraum von 7 Tagen unterworfen.

25 Welche Veränderungen der Gelbminimaldichte und der Blaugründichte dabei auftraten, zeigt Tabelle B1.

30

35

5 Tabelle B1:

7 Tage Lagerung bei 60°C und 90 % relativer Feuchte

10	Gelb-Minimaldichte Blaugründichte	
	Differenz zum Ausgangswert bei Dichte 0,12 in Dichteeinheiten x 100	Differenz zum Ausgangswert bei Dichte 0,75 in %
15	Versuch a +16	-1
	Versuch b +15	0
	Versuch c +15	0
	Versuch d +14	0
	Versuch e +15	0
20	Versuch f +14	-2
	Versuch g +13	0
	Versuch h +13	0
	Versuch i +13	-3

25

Aus Tabelle B1 ist zu ersehen, daß bezüglich der Zunahme der Gelbminimaldichte, die sogenannte Vergilbung, die Kombination von Phosphonsäure und Sulfitaddukt den Wert des Standards (Versuch i) erreicht und im Vergleich zu
30 Versuch a) eine deutliche Verbesserung bringt.

Die Veränderung der Blaugründichte ist zwar vergleichsweise gering, jedoch liegt hier eine verbesserte Blaugrünbeständigkeit gegenüber dem Standard (Versuch i)
35 vor.

5 Beispiel 2

Zur Darstellung des Einflusses der in ein Stabilisierbad eingeschleppten Bleichfixierbads-substanzen auf den Zustand und das Aussehen der Lösung, sowie der Einwirkungsmöglichkeit von Mikroorganismen wird eine Stehprüfung
10 durchgeführt.

Die Stabilisierbäder gemäß Versuch a-h von Beispiel 1 werden jedes, wie beschrieben, in die Stufen 1, 2 und 3
15 aufgeteilt und in offenen Bechergläsern 21 Tage lang bei 20-25°C stehengelassen. Das verdunstete Volumen wird von Zeit zu Zeit mit destilliertem Wasser ergänzt.

Im Laufe der Standzeit können zwei unterschiedliche
20 Effekte auftreten. In der Stufe 1 kann sich aus den eingeschleppten Substanzen ein mehr oder weniger dunkler Niederschlag bilden, der sich absetzt oder eine trübe Lösung erzeugt. In der Stufe 3 können auf oder in der Lösung Schimmelpilze zu sehen sein und in der Stufe 2
25 können beide Effekte in abgeschwächter Form vorkommen.

In welchem Maße die beschriebenen Effekte von der Zusammensetzung der Stabilisierbad-Varianten a bis h abhängen, zeigt Tabelle B2.
30

35

5 Tabelle B2

Zustand der Stehproben nach 21 Tagen

+ = Niederschlag, - = klare Lösung,

P = Pilzwachstum, - = klare Lösung,

10

		Stabilisierbad Stufe 1	Stabilisierbad Stufe 2	Stabilisierbad Stufe 3
	Versuch a	+	P	P
15	Versuch b	+	P	P
	Versuch c	+	P	P
	Versuch d	+	P	P
	Versuch e	-	-	-
	Versuch f	+	P	P
20	Versuch g	+	P	P
	Versuch h	-	-	-

25 Wie Tabelle B2 zeigt, wird Niederschlagsbildung in Stufe 1 und gleichzeitig Pilzwachstum in den Stufen 2 und 3 nur durch die Kombination von Sulfit und Sulfitaddukt verhindert.

30 Zusammenfassend ergibt sich aus den in den Tabellen B1 und B2 angegebenen Werten die Vorteilhaftigkeit des erfindungsgemäßen Bades gemäß Versuch h: Es werden günstige Gelb-Minimaldichten, Blaugründichten, keine Niederschläge und kein Pilzwachstum erhalten.

35

5 Patentansprüche

1. Wäßriges Stabilisierbad für fotografische Aufzeich-
nungsmaterialien, welches einen Chelatbildner ent-
hält, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ent-
10 halten ist:
a) ein lösliches Sulfit und
b) ein Carbonylbisulfitaddukt und/oder ein Schweflig-
säureester eines wenigstens 3-wertigen Alkohols.
- 15 2. Wäßriges Stabilisierbad nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß der Chelatbildner eine Phospon-
säure ist.
- 20 3. Wäßriges Stabilisierbad nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß der Chelatbildner eine Hydroxy-
ethandiphosphonsäure ist.
- 25 4. Wäßriges Stabilisierbad nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das Sulfit ein Alkali-, Ammonium-,
Erdalkali-, Aluminium- oder Zinksulfit ist.
5. Wäßriges Stabilisierbad nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das Sulfit Kaliumsulfit ist.
- 30 6. Wäßriges Stabilisierbad nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß als Schwefligsäureester eine Ver-
bindung des Glycerins oder Pentaerythrits enthalten
ist.

35

- 5 7. Wäßriges Stabilisierbad nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das Carbonylbisulfitaddukt Form-
aldehydbisulfit ist.
- 10 8. Wäßriges Stabilisierbad nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß der pH-Wert zwischen 0,5 und 10,0
liegt.
- 15 9. Wäßriges Stabilisierbad nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß der pH-Wert zwischen 4 und 7,5
liegt.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung fotografischer Bilder durch
Entwicklung eines belichteten silberhalogenhaltigen
Aufzeichnungsmaterials, bei dem das Aufzeichnungs-
material nach dem Durchlaufen eines Fixier- oder
Bleichfixierbades mit einem Stabilisierbad behandelt
wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein Stabilisierbad
gemäß Anspruch 1 verwendet wird.

25

30

35