

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 321 839 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **11.11.92**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 7/42**

(21) Anmeldenummer: **88120873.0**

(22) Anmeldetag: **14.12.88**

(54) **Bleichbäder mit bleichbeschleunigenden Substanzen.**

(30) Priorität: **23.12.87 DE 3743783**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.89 Patentblatt 89/26

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
11.11.92 Patentblatt 92/46

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 054 415
DE-A- 3 500 499
US-A- 4 631 253

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**

W-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Bergthaller, Peter, Dr.**
Leuchter Gemark 5A
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Häsel, Helmut**
Fichtestrasse 80
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Meckl, Heinz, Dr.**
Am Katterbach 54
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

EP 0 321 839 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 Bleichbäder zur Verarbeitung eines belichteten farbfotografischen lichtempfindlichen Silberhalogenidmaterials, bei dem die Bleichfunktion beschleunigt ist, wodurch die Verarbeitungszeit
 5 abgekürzt wird und auch schwerbleichbares Bildsilber vollständig gebleicht werden kann. Bei Umkehrmaterialien werden die Minimaldichten verringert.

Die grundlegenden Stufen der Verarbeitung von lichtempfindlichen Farbmaterialien umfassen allgemein eine Farbentwicklungsstufe und eine Silber-Entfernungsstufe. Bei Umkehrmaterialien kommen noch eine vorgeschaltete Schwarz/Weiß-Entwicklung und eine Zweitbelichtung hinzu.

10 In der letzten Stufe wird das bei der Entwicklung erzeugte Silber mit einem Bleichmittel oxidiert und mit einem Fixiermittel gelöst.

Die Entfernung des Silbers kann zweistufig mit einem Bleichbad und einem Fixierbad oder einstufig mit einem Bleich-Fixier-Bad durchgeführt werden.

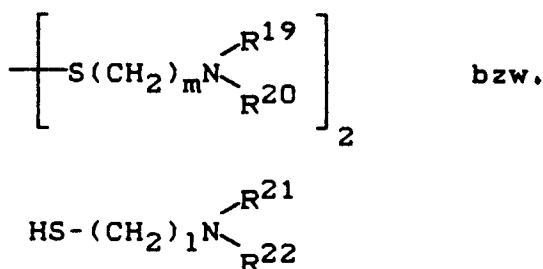
Die Bleichverarbeitung wird überwiegend unter Verwendung eines Eisen(III)-ionenkomplexsalzes (zum
 15 Beispiel Aminopolycarbonsäure-Eisen(III)-komplexsalz, insbesondere Eisen(III)-ethylendiamintetraacetat-komplexsalz) durchgeführt. Auch Iodosoverbindungen, Persulfate, Kobalt(III)-ionenkomplexsalze sowie Cer-IV-ionenkomplexsalze sind geeignet.

Jedoch weisen Eisen(III)-ionenkomplexsalze eine vergleichsweise geringe Oxidationskraft auf. Es bestand daher ein Bedürfnis, die Bleichkraft einer Bleichlösung oder Bleich-Fixier-Lösung, die ein Bleichmittel
 20 mit geringer Bleichkraft, insbesondere ein Eisen(III)-ionenkomplexsalz enthält, zu erhöhen.

Um die Bleichkraft einer Bleichlösung oder Bleich-Fixier-Lösung, die ein Eisen(III)-ionkomplexsalz wie Eisen(III)-ethylendiamintetraacetat als Bleichmittel enthält, zu erhöhen wurde vorgeschlagen, verschiedene Bleichbeschleuniger dem Verarbeitungsbad zuzusetzen.

Beispiele für solche Bleichbeschleuniger umfassen Thioharnstoffderivate, (JP-OS 8506/70, US-PS 3 706
 25 561), Selenoharnstoffderivate (JP-OS 280/71), Mercaptoverbindungen mit fünfgliedrigem Ring (GB-PS 1 138 842), Thiazolderivate und Thiadiazolderivate (CH-PS 336 257). Außerdem worden 5-Mercaptotetrazole als beschleunigende Mittel für die Entfernung von Silber in einer Bleich-Fixier-Lösung verwendet (GB- PS 1 138 842). Jedoch weisen diese Verbindungen eine schwache beschleunigende Kraft, geringe Löslichkeit oder mangelnde Stabilität in der Verarbeitungslösung auf.

30 DE-OS 3 518 257 beschreibt die bleichbeschleunigende Wirkung von Verbindungen der Formeln



wobei R¹⁹ bis R²⁰ Wasserstoff, Alkyl, Acyl oder gemeinsam die restlichen Glieder eines Ringes, m und l eine ganze Zahl 1 bis 3 bedeuten.

45 Auch diese Verbindungen zeigen nur eine mäßige bleichbeschleunigende Wirkung und sind für Color-Umkehrmaterialien, insbesondere für Color-Umkehrpapier wenig geeignet.

Bei der Colorumkehrpapier-Verarbeitung werden nach der Erstentwicklung, der Zweitbelichtung und der Farbentwicklung zur Silberentfernung aus dem Papier üblicherweise Bleichfixierbäder auf Basis Eisen-III-EDTA benutzt. Im Gegensatz zur Colornegativpapier-Verarbeitung sind hierbei Zusätze von Bleichbeschleunigern zum Bleichfixierbad erforderlich, um das Bleichen ausreichend schnell und vollständig zu bewirken.
 50 Dazu werden Verbindungen wie 3-Mercapto-1,2,4-triazol oder 5-Amino-2-mercapto-1,3,4-triadiazol mit Erfolg benutzt.

Aber auch bei Colornegativpapier hat sich der Einsatz von Bleichbeschleunigern im Bleichfixierbad als zweckmäßig erwiesen. Bei unzureichendem Bleichen verbleiben Restsilbermengen in den Materialien, was
 55 bei dem meist IR-gesteuerten Schneidegerät zu Fehlinformationen führen kann, durch die der Bildstreifen nicht zwischen den Bildern sondern mitten durch die Bilder geschnitten wird.

Benutzt man statt eines Bleichfixierbades zwei getrennte Bäder, nämlich Bleichbad und Fixierbad, was wegen der leichteren Rückgewinnungsmöglichkeit des gelösten Silbers vorteilhaft sein kann, lassen sich

diese Bleichbeschleuniger nicht benutzen, weil sie im Bleichbad keine ausreichende, beschleunigende Wirkung mehr haben, und weil sie teilweise nicht ausreichend löslich sind oder Sedimente verursachen. Ohne Bleichbeschleuniger zeigen die unzureichend gebleichten Photopapiere in den dunklen Bildpartien erhebliche Restsilbergehalte, die auch durch eine längere Badverweilzeit nicht wesentlich verringert werden können.

Bei der Colorumkehrpapier-Verarbeitung ist üblicherweise in den Verarbeitungsmaschinen die Zahl der Chemikalien- und Wassertanks begrenzt. Bei getrenntem Bleichen und Fixieren erhöht sich die erforderliche Tankzahl ohnehin um 2, ein zusätzliches Conditionierbad, wie es beim Umkehrfilm gebräuchlich ist, weil sich das üblicherweise verwendete Conditioniermittel Thioglyzerin im Bleichbad sehr schnell zersetzt, würde sie um 3 Tanks erhöhen. Das ist in vielen Fällen ohne kostspielige Maschinenumbauten nicht möglich. Um die Zahl der Tanks möglichst gering zu halten, ist man deshalb bestrebt, ein zusätzliches Conditionierbad zu vermeiden.

Es besteht deshalb Interesse an Zusätzen zu Bleichbädern, die so stark bleichbeschleunigend wirken, daß innerhalb der üblichen Bleichzeiten (1 bis 5 min) auf den Colorumkehrpapieren reine Weißen entstehen, und die zudem ausreichend beständig in den üblichen Eisen-III-EDTA-Bleichbädern sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Bleich- bzw. Bleichfixierbädern, vorzugsweise Bleichbädern, die stabil sind und eine ausgezeichnete Bleichgeschwindigkeit aufweisen und kein Sediment bilden. Sie sollen bei Umkehrmaterialien bei den üblichen Verarbeitungszeiten für niedrige Minimaldichten und bei Colornegativpapieren für vollständige Bleichung des Restsilbers in den Schwärzen sorgen. Dabei sollen andere photographische Eigenschaften nicht verschlechtert werden.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man Bleich- oder Bleichfixierbädern, die ein Eisen(III)-Ionenkomplexsalz als Bleichmittel enthalten, eine 5- bis 7-gliedrige heterocyclische, wenigstens ein N- und wenigstens ein weiteres Heteroatom aus der Reihe O, N, S enthaltende Verbindung, die durch $-S^\ominus$ substituiert ist und an einem quartären Ringstickstoffatom eine positive Ladung trägt, derart angeordnet, daß ein tautomer Ladungsausgleich zu einer neutralen Thionform nicht möglich ist, zusetzt.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I



in der

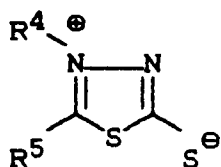
R^1 C_1 - C_8 -Alkyl, Heteroaryl, C_5 - C_{10} -Cycloalkyl und C_6 - C_{12} -Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend,

R^2 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, Heteroaryl, C_5 - C_{10} -Cycloalkyl und C_6 - C_{12} -Aryl, C_1 - C_8 -Dialkylamino, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend,

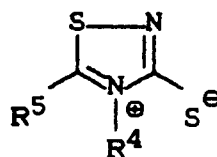
R^3 Amino, Acylamino, C_1 - C_8 -Dialkylamino, Sulfonamido, Sulfamoylamino, C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_3 -Alkoxy- C_1 - C_5 -alkyl, C_5 - C_{10} -Cycloalkyl und C_6 - C_{12} -Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend,

bedeuten, wobei R^1 und R^2 bzw. R^2 und R^3 gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formeln II und III,



II



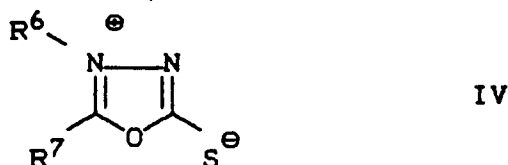
III

in denen

R^4 C₁-C₈-Alkyl, Heteroaryl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl und C₆-C₁₂-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

R^5 Wasserstoff, Di-C₁-C₈-alkylamino, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Heteroaryl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl und C₆-C₁₂-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

bedeuten, wobei R^4 und R^5 gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können;
sowie der Formel IV



in der

R^6 C₁-C₈-Alkyl, Heteroaryl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl und C₆-C₁₂-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

R^7 Wasserstoff, Di-C₁-C₈-alkylamino, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Heteroaryl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl und C₆-C₁₂-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

bedeuten, wobei R^6 und R^7 gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können;

der Formel V



in der

R^8 C₁-C₈ Alkyl, Heteroaryl, C₅-C₁₀ Cycloalkyl und C₆-C₁₂ Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

R^9 und R^{10} Wasserstoff, C₁-C₈ Alkyl, C₂-C₈ Alkenyl, Heteroaryl, C₅-C₁₀ Cycloalkyl und C₆-C₁₂-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

bedeuten, wobei R^8 und R^9 bzw. R^8 und R^{10} gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können,
der Formel VI



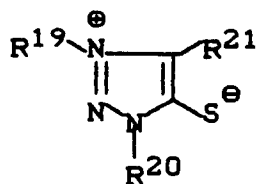
in der

R^{11} und R^{13} C₁-C₈ Alkyl, Heteroaryl, C₅-C₁₀ Cycloalkyl und C₆-C₁₂ Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend

R^{12} und R^{14} Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈ Alkenyl, Heteroaryl, C₅-C₁₀ Cycloalkyl und C₆-C₁₂ Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilierende Gruppe enthaltend,

bedeuten, wobei R^{11} und R^{14} bzw. R^{11} und R^{12} bzw. R^{12} und R^{13} gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können,

und der Formel



VII

in der

R^{19} und R^{20} C₁-C₃-Alkyl,
 R^{21} Wasserstoff und Methyl bedeuten.

Sulfonamido steht für Verbindungen der allgemeinen Formel R^{15} -SO₂-NH-, wobei R^{15} Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl oder Heteroaryl bedeutet.

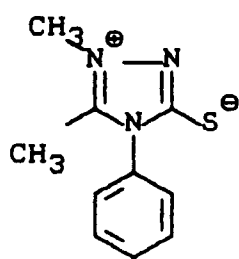
Sulfamoylamino steht für Verbindungen der allgemeinen Formel $R^{16}R^{17}N$ -SO₂-NH-, wobei R^{16} und R^{17} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl oder Heteroaryl bedeuten.

Acylamino steht für Verbindungen der allgemeinen Formel R^{18} -CO-NH-, wobei R^{18} Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl oder Heteroaryl bedeutet.

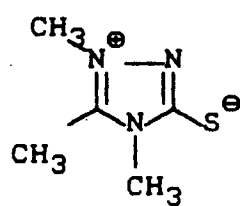
Heteroaryl steht im allgemeinen für einen fünf- oder sechsgliedrigen gegebenenfalls benzokondensierten heteroaromatischen Ring, der 1 bis 3 Heteroatome aus der Reihe N, O und S enthält.

Unter hydrophilisierender Gruppe werden folgende Strukturen verstanden: COOH, SO₃H, PO(OH)₂, CH₂OH, -(O-CH₂-CH₂)₂₋₂₀-OH.

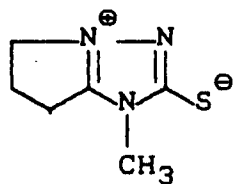
Im folgenden sind geeignete Verbindungen dargestellt.



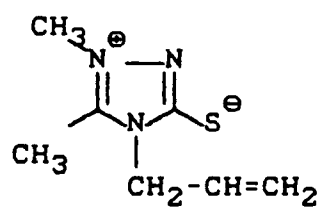
B 1



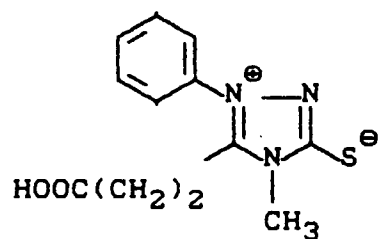
B 2



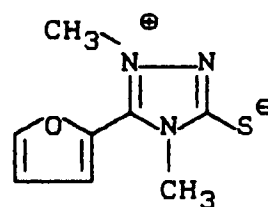
B 3



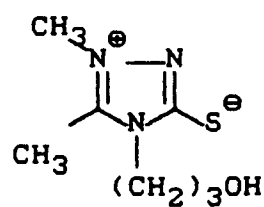
B 4



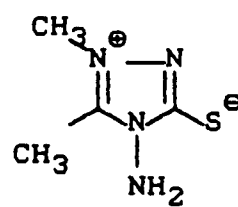
B 5



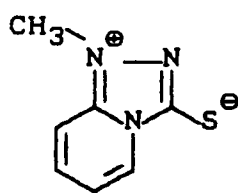
B 6



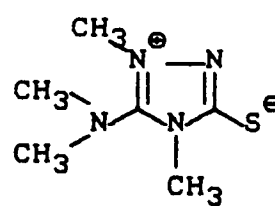
B 7



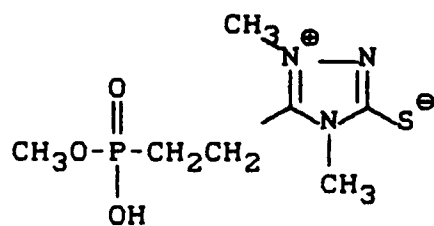
B 8



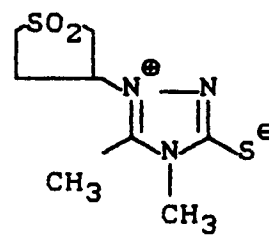
B 9



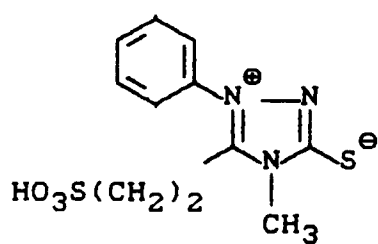
B 10



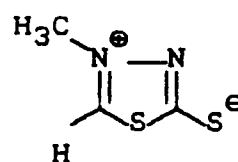
B 11



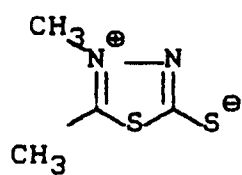
B 12



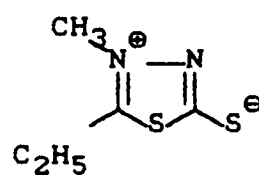
B 13



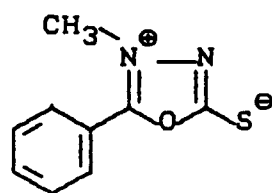
B 14



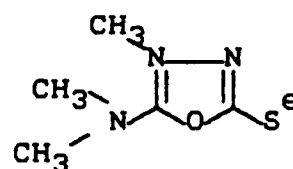
B 15



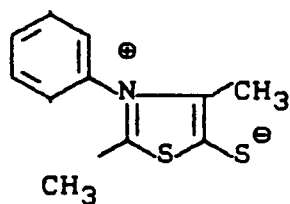
B 16



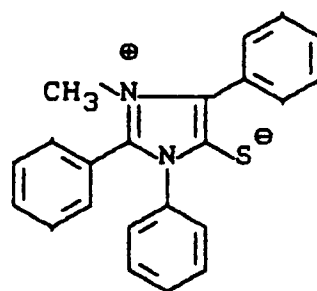
B 17



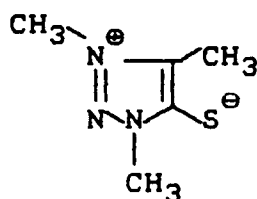
B 18



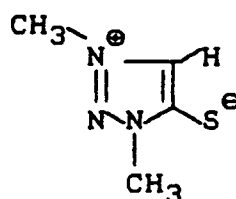
B 19



B 20



B 21



B 22

Triazoliumthiolate gemäß Formel I sind aus US 4 631 253 bekannt und die gängigen Darstellungsme-
 25 thoden sind dort beschrieben. Beispiele für Thiadiazoliumthiolate gemäß den Formeln II und III und deren
 Darstellung sind aus Grashey, Baumann und Lubos, Tetrahedron Letters 1968, 5881 und Kier, Scott, J.
 Heterocycl. Chem. 5, 277, (1968) zu entnehmen. Die Oxadiazoliumthiolate gemäß der Formeln IV sind von
 McCarthy, Ollis und Ramsden in J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1974, 627 beschrieben. Thiazoliumthiolate
 der Formel V und Imidazoliumthiolate der Formel VI sind durch Huisgen et al in THL 1967, 1809 - 14
 30 veröffentlicht.

Beispiele für Triazoliumthiolate gemäß Formel VII sind in Begtrup, Tetrahedron Letters 19, S. 1578
 (1971) zu finden.

Die Menge der erfindungsgemäßen Verbindung in den Bleich- und Bleichfixierbädern variiert je nach
 der Art der Verarbeitungslösung, der Art des zu verarbeitenden photographischen Materials, der Verarbei-
 35 tungstemperatur, der zur Durchführung der gewünschten Verarbeitung benötigten Zeit, usw. Jedoch ist eine
 Menge von 1×10^{-5} bis 1 Mol pro Liter Bleich- bzw. Bleichfixierbad geeignet, wobei 1×10^{-3} bis 1×10^{-1}
 Mol bevorzugt sind. Im allgemeinen wird der jeweils beste Bereich durch einfache Vorversuche bestimmt.
 Die erfindungsgemäß zu verwendende Verbindung kann dem Bleich- oder Bleichfixierbad direkt zugesetzt
 oder durch ein vorgeschaltetes Conditionierbad eingebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Bleichbäder können auch bei Schnellverarbeitungsprozessen mit Entwicklungs-
 40 zeiten unter 60 Sekunden verwendet werden, wobei die dort eingesetzten farbfotografischen Aufzeichnungs-
 materialien chloridreiche Silberhalogenidemulsionsschichten aufweisen (mindestens 80 Mol% AgCl).

Als Eisen(III)-ionenkomplexsalze eignen sich Komplexe von Eisen(III)-ionen und einem chelatbildenden
 45 Mittel wie einer Aminopolycarbonsäure, einer Aminopolyphosphonsäure oder einem Salz davon, insbeson-
 dere einem Alkalimetallsalz oder Ammoniumsalz.

Typische Beispiele chelatbildender Mittel sind Ethylendiamintetraessigsäure; Dinatriumethylendiaminte-
 traacetat; Diammoniumethylendiamintetraacetat; Tetra(trimethylammonium)-ethylendiamintetraacetat; Tetra-
 kaliumethylendiamintetraacetat; Tetranatriumethylendiamintetraacetat; Trinatriumethylendiamintetraacetat;
 Diethylentriaminpentaessigsäure; Pentanatriumdiethylentriaminpentaacetat; Ethylendiamin-N-(β -hydroxyethyl)-
 50 N,N',N'-triessigsäure; Trinatrium ethylendiamin-N-(β -hydroxyethyl)-N,N',N'-triacetat;
 Triammoniumethylendiamin-N-(β -hydroxyethyl)-N,N',N'-triacetat; Propylendiamintetraessigsäure; Dinatrium-
 propylendiamintetraacetat; Nitrilotriessigsäure; Trinatriumnitrilotriacetat; Cyclohexandiamintetraessigsäure;
 Dinatriumcyclohexandiamintetraacetat; Nitrilotriessigsäure; Trinatriumnitrilotriacetat; Cyclohexandiamintetra-
 essigsäure; Dinatriumcyclohexandiamintetraacetat; Iminodiessigsäure; Dihydroxyethylglycin; Ethylether-di-
 55 amintetraessigsäure; Glykoletherdiamintetraessigsäure; Ethylendiamintetrapropionsäure; Phenylendiaminte-
 traessigsäure; 1,3-Diaminopropanol-N,N,N',N'-tetramethylenphosphonsäure; Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetra-
 methylenphosphonsäure; 1,3-Propylendiamin-N,N,N',N'-tetramethylenphosphonsäure, usw.

Das Eisen(III)-ionenkomplexsalz kann in der Form des Komplexsalzes verwendet oder in situ in dem

Bleich- oder Bleichfixierbad hergestellt werden. Geeignete Kationen sind Alkalikationen und Ammonium; letzteres ist bevorzugt.

Die erfindungsgemäße Bleichlösung kann rehalogenierende Mittel wie Bromide (z.B. Kaliumbromid, Natriumbromid, Ammoniumbromid, usw.), Chloride (z.B. Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, usw.) und dergleichen zusätzlich zu den Bleichmitteln enthalten. Darüber hinaus können Zusätze, die eine pH-Pufferwirkung haben, wie anorganische Säuren, organische Säuren oder die Salze davon, die zur Verwendung in üblichen Bleichlösungen bekannt sind (z.B. Borsäure, Borax, Natriummetaborat, Essigsäure, Natriumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Phosphorige-Säure, Phosphorsäure, Natriumphosphat, Zitronensäure, Natriumzitat, Weinsäure, usw.) zugesetzt werden.

Der pH-Wert der Bleichlösung beträgt vorzugsweise 3,0 bis 8,0, insbesondere 4,0 bis 7,0.

Bei Verwendung in einem Bleich-Fixier-Bad können übliche Fixiermittel, d.h. wasserlösliche, Silberhalogenid auflösende Mittel, wie Thiosulfat (z.B. Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Ammoniumnatriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat, usw.); Thiocyanate (z.B. Natriumthiocyanat; Ammoniumthiocyanat; Kaliumthiocyanat, usw.); Thioetherverbindungen (z.B. Ethylenbisthioglykolsäure, 3,6-Di-thia-1,8-octandiol, usw.); und Thioharnstoffe allein oder in einer Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden. Zusätzlich können spezielle Bleich-Fixier-Mittel, die eine Kombination eines Fixiermittels und eine große Menge einer Halogenidverbindung wie Kaliumjodid enthalten, ebenfalls verwendet werden.

In der Bleich-Fixier-Zusammensetzung ist das Eisen(III)-Ionenkomplexsalz üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 1 Mol/l vorhanden. Die Menge des Fixiermittels beträgt im allgemeinen 0,2 bis 4 Mol pro Liter der Bleich-Fixier-Lösung.

Bleich-Fixier-Lösungen können darüber hinaus konservierende Mittel wie Sulfite (z.B. Natriumsulfit, Kaliumsulfit, Ammoniumsulfit, usw.), Hydroxylamin, Hydrazin, Aldehyd-Bisulfit-Addukte (z.B. Acetaldehydnatriumbisulfitaddukt), usw. enthalten. Darüber hinaus können verschiedene optische Aufheller, Entschäumungsmittel, oberflächenaktive Mittel, organische Lösungsmittel (z.B. Methanol) und bekannte Bleich-Fixier-Beschleunigungsmittel, z.B. Polyaminverbindungen. (US-PS 3 578 457), Thioharnstoffe (US-PS 3 617 283), Iodide (DE-PS 1 127 715), Polyethylenoxide (DE-PS 966 410), Stickstoff enthaltende heterocyclische Verbindungen (DE-PS 1 290 812) und andere Thioharnstoffe verwendet werden. Der pH-Wert der Bleich-Fixier-Lösung liegt bei der Verwendung gewöhnlich bei 4,0 bis 9,0, besonders bevorzugt bei 5,0 bis 8,0.

Beispiel

Versuch 1

Ein Colornegativpapier mit einer Silberchloridbromidemulsion (80% AgBr und 20% AgCl) wird hinter einem Stufenkeil belichtet und wie folgt verarbeitet:

Farbentwickler	210 sec. 33 ° C
Wässerung	20 sec. 20 ° C
Abstreifen des Wassers von der Oberfläche der Bilder	
Bleichbad	50 sec. 20 ° C
Wässerung	60 sec. 20 ° C
Fixierbad	60 sec. 20 ° C
Wässerung	120 sec. 20 ° C
Trocknen	

Restsilberbestimmung

Die abgebildeten Stufenkeile werden mit einem Infrarot-Silberdetector PM 8030 der Fa. Photo-Matic, Denmark untersucht. In der nachfolgenden Tabelle ist angegeben, ob nach Verwendung des frisch angesetzten Bleichbades noch Restsilber in den Bildschwärzen vorhanden ist. Eine Prüfung der Beständigkeit des Bleichbades erfolgte nach 4 und 15 Tagen Standzeit bei 33 ° C. Außerdem wurde nach 15 Tagen Standzeit die Sedimentbildung begutachtet, die vor allem im Gebrauchszustand eines Bleichbades, welches Silberionen enthält, auftreten kann.

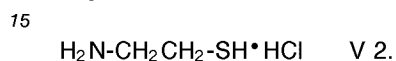
Versuch 2

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei dem Bleichbad als Vergleichssubstanz 2,2 g Thioglyzerin/l zugesetzt werden.



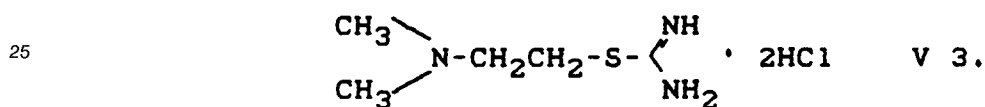
10
Versuch 3

Versuch 1 wird wiederholt, wobei dem Bleichbad als Vergleichssubstanz 2,3 g/l der Verbindung V 2 zugesetzt werden.



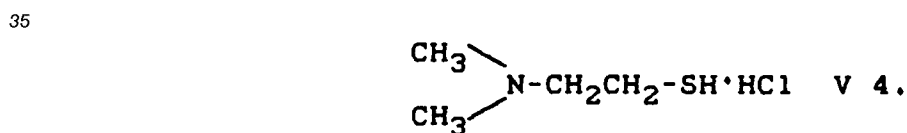
Versuch 4

20 Versuch 1 wird wiederholt, wobei dem Bleichbad als Vergleichssubstanz 3,7 g/l der Verbindung V 3 zugesetzt werden.



30
Versuch 5

Versuch 1 wird wiederholt, wobei dem Bleichbad als Vergleichssubstanz 3,0 g/l der Verbindung V 4 zugesetzt werden.



40
Versuch 6

45 Versuch 1 wird wiederholt, wobei dem Bleichbad 2,9 g/l der erfindungsgemäßen Verbindung B 2 zugesetzt werden.

50

55

Zusammensetzung der fotografischen Bäder der Versuche 1-6

Farbentwickler: Wasser 800 ml
 Diethylenglykol 20 ml
 Benzylalkohol 12 ml
 Natriumsulfit, sicc. 1,5 g
 Hydroxylaminsulfat 3,0 g
 Kaliumbromid 0,6 g
 Nitrolotriessigsäure,
 Trinatriumsalz 3,0 g

4-(N-Ethyl-N-2-methan-
 sulfonylaminoethyl)- 4,5 g
 2-methylphenylendiamin-
 sesquisulfat-monohydrat
 (= CD 3)

Kaliumcarbonat 30,0 g

mit Wasser auffüllen auf 1 Liter;
 pH-Wert: 10,2

Bleichbad:

Wasser 700 ml
 NH₄-Fe-EDTA 65 g
 EDTA 10 g
 NH₄Br 100 g

mit Essigsäure auf pH 6,0 einstellen,
 Auffüllen mit Wasser auf 1 Liter

Fixierbad: Ammoniumthiosulfat 100 g
 Na-sulfit, sicc. 10 g
 Na-disulfit 3 g
 mit Wasser auffüllen auf 1 Liter.

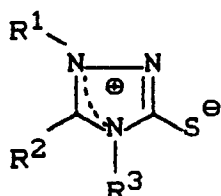
Tabelle

Versuch	Zusatz zum Bleichbad	Restsilber nach Anwendung eines frisch- angesetzten Bleichbades	Restsilber nach Anwendung eines Bleich- bades nach 4 Tagen Standzeit bei 33° C	Restsilber nach Anwendung eines Bleich- bades nach 15 Tagen Standzeit bei 33° C	Sedimentbildung im Bleichbad nach 15 Tagen Standzeit bei 33° C
1	Vergleich	ja	ja	ja	nein
2	Vergleich	nein	ja	ja	ja
3	Vergleich	ja	ja	ja	ja
4	Vergleich	ja	ja	ja	ja
5	Vergleich	ja	ja	ja	nein
6	erfindungsgemäß	nein	nein	nein	nein

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß nur die erfindungsgemäße Verbindung B 2 eine gute Beständigkeit im Bleichbad aufweist und außerdem keine Sedimentbildung verursacht.

Patentansprüche

1. Bleich- und Bleichfixierbäder, die ein Eisen III-ionenkomplexsalz als Bleichmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine 5-bis 7-gliedrige heterocyclische, wenigstens ein N- und wenigstens ein weiteres Heteroatom aus der Reihe O, N, S enthaltende Verbindung, die durch $-S^{\ominus}$ substituiert ist und an einem quartären Ringstickstoffatom eine positive Ladung trägt, derart angeordnet, daß ein tautomerer Ladungsausgleich zu einer neutralen Thionform nicht möglich ist, enthalten.
2. Bleich- und Bleichfixierbäder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die heterocyclische Verbindung der allgemeinen Formel I



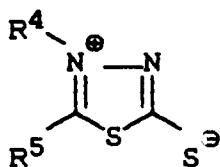
I

entspricht, in der

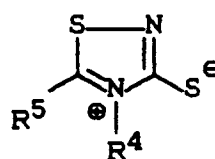
- R¹ C₁-C₈-Alkyl, Heteroaryl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl und C₆-C₁₂-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend,
 R² Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Heteroaryl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl und C₆-C₁₂-Aryl, C₁-C₈-Dialkylamino, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend,
 R³ Amino, Acylamino, C₁-C₈-Dialkylamino, Sulfonamido, Sulfamoylamino, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₅-alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl und C₆-C₁₂-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend,

bedeuten, wobei R¹ und R² bzw. R² und R³ gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können.

3. Bleich- und Bleichfixierbäder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die heterocyclische Verbindung der Formeln II und/oder III



II



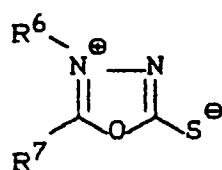
III

entspricht, in der

- R⁴ C₁-C₈-Alkyl, Heteroaryl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl und C₆-C₁₂-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend,
 R⁵ Wasserstoff, Di-C₁-C₈-alkylamino, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Heteroaryl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl und C₆-C₁₂-Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend,

bedeuten, wobei R⁴ und R⁵ gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können.

4. Bleich- und Bleichfixierbäder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die heterocyclische Verbindung der Formel IV



IV

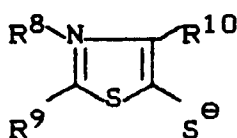
entspricht, in der

R^6 C_1 - C_8 -Alkyl, Heteroaryl, C_5 - C_{10} -Cycloalkyl und C_6 - C_{12} -Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend,

R^7 Wasserstoff, Di- C_1 - C_8 -alkylamino, C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_5 - C_6 -Heteroaryl, C_5 - C_{10} -Cycloalkyl und C_6 - C_{12} -Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend,

bedeuten, wobei R^6 und R^7 gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können.

5. Bleich- und Bleichfixierbäder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die heterocyclische Verbindung der Formel V



V

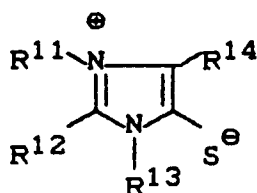
entspricht, in der

R^8 C_1 - C_8 -Alkyl, Heteroaryl, C_5 - C_{10} -Cycloalkyl und C_6 - C_{12} -Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend,

R^9 und R^{10} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, Heteroaryl, C_5 - C_{10} Cycloalkyl und C_6 - C_{12} -Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend

bedeuten, wobei R^8 und R^9 bzw. R^8 und R^{10} gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Rings erforderlichen Gruppen sein können.

6. Bleich- und Bleichfixierbäder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die heterocyclische Verbindung der Formel VI



VI

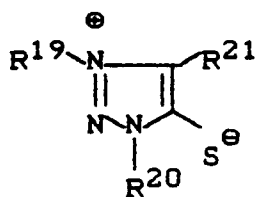
entspricht, in der

R^{11} und R^{13} C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 Heteroaryl, C_5 - C_{10} Cycloalkyl und C_6 - C_{12} Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend,

R^{12} und R^{14} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, Heteroaryl, C_5 - C_{10} Cycloalkyl und C_6 - C_{12} -Aryl, gegebenenfalls eine hydrophilisierende Gruppe enthaltend,

bedeuten, wobei R^{11} und R^{14} bzw. R^{11} und R^{12} bzw. R^{12} und R^{13} gemeinsam die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Ringes erforderlichen Gruppen sein können.

7. Bleich- und Bleichfixierbäder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die heterocyclische Verbindung der Formel VII



VII

entspricht, in der

R¹⁹ und R²⁰ C₁-C₃-Alkyl

R²¹ Wasserstoff und Methyl

bedeuten.

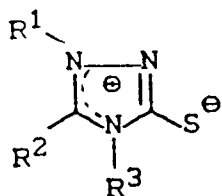
8. Bleich- und Bleichfixierbäder gemäß Anspruch 1, wobei die zusätzliche Verbindung in einer Menge von 10⁻⁵ bis 1 Mol pro Liter Bleich- bzw. Bleichfixierbad eingesetzt wird.

9. Bleich- und Bleichfixierbäder gemäß Anspruch 1, wobei das Eisen III-ionenkomplexsalz der Ethylendiamintetraessig-Säure als Bleichmittel verwendet wird.

Claims

1. Bleaching and bleaching/fixing baths containing an iron(III) ion complex salt as bleaching agent, characterized in that they additionally contain a 5-membered to 7-membered heterocyclic compound which contains at least one N atom and at least one other heteroatom from the group consisting of O, N, S and which is substituted by -S[⊖] and, at a quaternary ring nitrogen atom, carries a positive charge arranged in such a way that a tautomeric charge equalization to a neutral thione form is not possible.

2. Bleaching and bleaching/fixing baths as claimed in claim 1, characterized in that the heterocyclic compound corresponds to the following general formula



I

in which

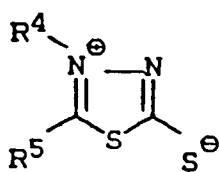
R¹ represents C₁-C₈ alkyl, heteroaryl, C₅-C₁₀ cycloalkyl and C₆-C₁₂ aryl, optionally containing a hydrophilicizing group,

R² represents hydrogen, C₁-C₈ alkyl, C₂-C₈ alkenyl, heteroaryl, C₅-C₁₀ cycloalkyl and C₆-C₁₂ aryl, C₁-C₈ dialkylamino, optionally containing a hydrophilicizing group,

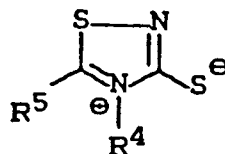
R³ represents amino, acylamino, C₁-C₈ dialkylamino, sulfonamido, sulfamoylamino, C₁-C₈ alkyl, C₂-C₈ alkenyl, C₁-C₃ alkoxy-C₁-C₅-alkyl, C₅-C₁₀ cycloalkyl and C₆-C₁₂ aryl, optionally containing a hydrophilicizing group;

R¹ and R² or R² and R³ together may represent the groups required to complete a heterocyclic ring.

3. Bleaching and bleaching/fixing baths as claimed in claim 1, characterized in that the heterocyclic compound corresponds to formulae II and/or III below



II



III

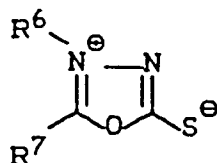
in which

R⁴ represents C₁-C₈ alkyl, heteroaryl C₅-C₁₀ cycloalkyl and C₆-C₁₂ aryl, optionally containing a hydrophilicizing group,

R⁵ represents hydrogen, di-C₁-C₈-alkylamino, C₁-C₈ alkyl, C₂-C₈ alkenyl, heteroaryl, C₅-C₁₀ cycloalkyl and C₆-C₁₂ aryl, optionally containing a hydrophilicizing group;

R⁴ and R⁵ together may represent the groups required to complete a heterocyclic ring.

4. Bleaching and bleaching/fixing baths as claimed in claim 1 characterized in that the heterocyclic compound corresponds to formula IV:



IV

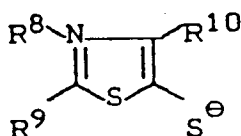
in which

R⁶ represents C₁-C₈ alkyl, heteroaryl, C₅-C₁₀ cycloalkyl and C₆-C₁₂ aryl, optionally containing a hydrophilicizing group,

R⁷ represents hydrogen, di-C₁-C₈-alkylamino, C₁-C₈ alkyl, C₂-C₈ alkenyl, C₅-C₆ heteroaryl, C₅-C₁₀ cycloalkyl and C₆-C₁₂ aryl, optionally containing a hydrophilicizing group;

R⁶ and R⁷ together may represent the groups required to complete a heterocyclic ring.

5. Bleaching and bleaching/fixing baths as claimed in claim 1, characterized in that the heterocyclic compound corresponds to formula V



V

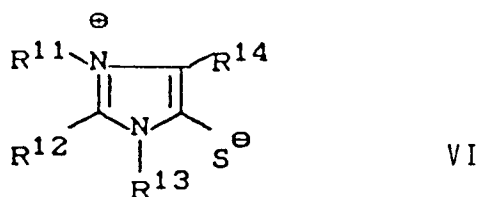
in which

R⁸ represents C₁-C₈ alkyl, heteroaryl, C₅-C₁₀ cycloalkyl and C₆-C₁₂ aryl, optionally containing a hydrophilicizing group,

R⁹ and R¹⁰ represent hydrogen, C₁-C₈ alkyl, C₂-C₈ alkenyl, heteroaryl, C₅-C₁₀ cycloalkyl and C₆-C₁₂ aryl, optionally containing a hydrophilicizing group;

R⁸ and R⁹ or R⁸ and R¹⁰ together may represent the groups required to complete a heterocyclic ring.

6. Bleaching and bleaching/fixing baths as claimed in claim 1, characterized in that the heterocyclic compound corresponds to formula VI



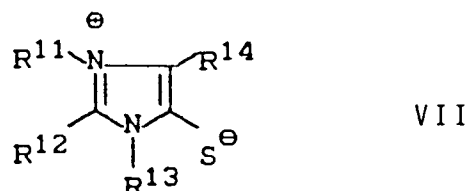
10 in which

R¹¹ and R¹³ represent C₁-C₈ alkyl, C₅-C₆ heteroaryl, C₅-C₁₀ cycloalkyl and C₆-C₁₂ aryl, optionally containing a hydrophilicizing group,

R¹² and R¹⁴ represent hydrogen, C₁-C₈ alkyl, C₂-C₈ alkenyl, heteroaryl, C₅-C₁₀ cycloalkyl and C₆-C₁₂ aryl, optionally containing a hydrophilicizing group;

15 R¹¹ and R¹⁴ or R¹¹ and R¹² or R¹² and R¹³ together may represent the groups required to complete a heterocyclic ring.

7. Bleaching and bleaching/fixing baths as claimed in claim 1, characterized in that the heterocyclic compound corresponds to formula VII



30 in which

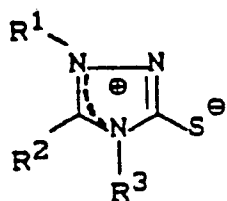
R¹⁹ and R²⁰ represent C₁-C₃ alkyl,

R²¹ represents hydrogen and methyl.

8. Bleaching and bleaching/fixing baths as claimed in claim 1, the additional compound being used in a quantity of 10⁻⁵ to 1 mol per liter bleaching or bleaching/fixing bath.
9. Bleaching and bleaching/fixing baths as claimed in claim 1, characterized in that the iron(III) ion complex salt of ethylenediaminetetraacetic acid is used as the bleaching agent.

40 Revendications

1. Bains de blanchiment ou de blanchiment-fixation contenant comme agent de blanchiment un sel complexe d'ions de fer III, caractérisés en ce qu'ils contiennent, en outre, un composé hétérocyclique ayant de 5 à 7 éléments contenant au moins un hétéro-atome N et au moins un autre hétéro-atome choisi dans la série O, N, S, qui est substitué par -S⁻ et qui porte une charge positive sur un atome d'azote quaternaire du cycle, disposé de façon à rendre impossible une compensation de charge tautomère donnant une forme thionique neutre.
2. Bains de blanchiment et de blanchiment-fixation selon la revendication 1, caractérisés en ce que le composé hétérocyclique correspond à la formule générale I



I

dans laquelle

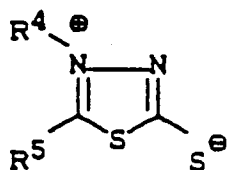
R¹ représente un radical alkyle en C₁-C₈, un hétéroaryle, un cycloalkyle en C₅-C₁₀ ou un aryle en C₆-C₁₂, contenant éventuellement un groupe hydrophilisant.

R² représente de l'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₈, un alkényle en C₂-C₈, un hétéroaryle, un cycloalkyle en C₅-C₁₀ ou un aryle en C₆-C₁₂, un dialkylamino en C₁-C₈, contenant éventuellement un groupe hydrophilisant.

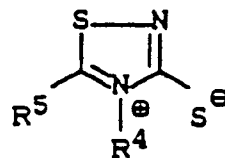
R³ représente un groupe amino, acylamino, dialkylamino en C₁-C₈, sulfonamido, sulfamoylamino, alkyle en C₁-C₈, alkényle en C₂-C₈, C₁-C₃-alcoxy-C₁-C₅-alkyle, cycloalkyle en C₅-C₁₀ ou aryle en C₆-C₁₂, contenant éventuellement un groupe hydrophilisant, et

dans laquelle R¹ et R² ou R² et R³ peuvent être des groupes nécessaires pour compléter ensemble un cycle hétérocyclique.

3. Bains de blanchiment et de blanchiment-fixation selon la revendication 1, caractérisés en ce que le composé hétérocyclique correspond à la formule II ou III



II



III

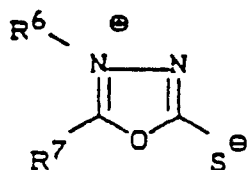
dans lesquelles

R⁴ représente un radical alkyle en C₁-C₈, un hétéroaryle, un cycloalkyle en C₅-C₁₀ ou un aryle en C₆-C₁₂, contenant éventuellement un groupe hydrophilisant,

R⁵ représente de l'hydrogène, un radical di-C₁-C₈-alkylamino, un radical alkyle en C₁-C₈, alkényle en C₂-C₈, hétéroaryle, cycloalkyle en C₅-C₁₀ ou aryle en C₆-C₁₂, contenant éventuellement un groupe hydrophilisant, et

dans lesquelles R⁴ et R⁵ peuvent être ensemble des groupes nécessaires pour compléter un cycle hétérocyclique.

4. Bains de blanchiment et de blanchiment-fixation selon la revendication 1, caractérisés en ce que le composé hétérocyclique correspond à la formule IV



IV

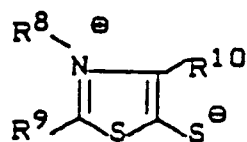
dans laquelle

R⁶ représente un radical alkyle en C₁-C₈, un hétéroaryle, un cycloalkyle en C₅-C₁₀ ou un aryle en C₆-C₁₂, contenant éventuellement un groupe hydrophilisant,

R⁷ représente de l'hydrogène, un radical di-C₁-C₈-alkylamino, un radical alkyle en C₁-C₈, un alkényle en C₂-C₈, un hétéroaryle en C₅-C₆, un cycloalkyle en C₅-C₁₀ ou un aryle en C₆-C₁₂, contenant éventuellement un groupe hydrophilisant, et

dans laquelle R⁶ et R⁷ peuvent être ensemble des groupes nécessaires pour compléter un cycle hétérocyclique.

5. Bains de blanchiment et de blanchiment-fixation selon la revendication 1, caractérisés en ce que le composé hétérocyclique correspond à la formule V



V

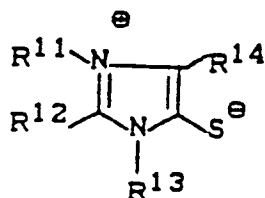
dans laquelle

R⁸ représente un alkyle en C₁-C₈, un hétéroaryle, un cycloalkyle en C₅-C₁₀ ou un aryle en C₆-C₁₂ contenant éventuellement un groupe hydrophilisant,

R⁹ et R¹⁰ représentent de l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₈, un alkényle en C₂-C₈, un hétéroaryle, un cycloalkyle en C₅-C₁₀ ou un aryle en C₆-C₁₂ contenant éventuellement un groupe hydrophilisant, et

dans laquelle R⁸ et R⁹ ou R⁸ et R¹⁰ peuvent être ensemble des groupes nécessaires pour compléter un cycle hétérocyclique.

6. Bains de blanchiment et de blanchiment-fixation selon la revendication 1, caractérisés en ce que le composé hétérocyclique correspond à la formule VI



VI

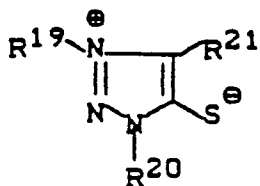
dans laquelle

R¹¹ et R¹³ représentent un radical alkyle en C₁-C₈, un hétéroaryle en C₅-C₆, un cycloalkyle en C₅-C₁₀ et un aryle en C₆-C₁₂, contenant éventuellement un groupe hydrophilisant,

R¹² et R¹⁴ représentent de l'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₈, un alkényle en C₂-C₈, un hétéroaryle, un cycloalkyle en C₅-C₁₀ et un aryle en C₆-C₁₂ contenant éventuellement un groupe hydrophilisant, et

dans laquelle R¹¹ et R¹⁴ ou R¹¹ et R¹² ou R¹² et R¹³ peuvent être ensemble des groupes nécessaires pour compléter un cycle hétérocyclique.

7. Bains de blanchiment et de blanchiment-fixation selon la revendication 1, caractérisés en ce que le composé hétérocyclique correspond à la formule VII



VII

dans laquelle

R¹⁹ et R²⁰ représentent un radical alkyle en C₁-C₃

R^{21} représente de l'hydrogène et un radical méthyle.

8. Bains de blanchiment et de blanchiment-fixation selon la revendication 1, dans lesquels le composé supplémentaire est utilisé en quantités comprises entre 10^{-5} et 1 mol par litre de bain de blanchiment ou blanchiment-fixation.
9. Bains de blanchiment et de blanchiment-fixation selon la revendication 1, dans lesquels le sel complexe d'ion de fer III de l'acide éthylène-diamine-tetraacétique est utilisé comme agent de blanchiment.