



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 014 688**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
23.03.83

⑮ Int. Cl.³: **G 03 C 5/52**

⑯ Anmeldenummer: **80810042.4**

⑯ Anmeldetag: **05.02.80**

⑭ Verfahren zur Verarbeitung von Silberfarbleichmaterialien, wässrige Zubereitung hierfür, Konzentrat und Verfahren zur Herstellung der Zubereitung.

⑩ Priorität: **09.02.79 CH 1293/79**

⑬ Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach, CH-4002 Basel (CH)**

⑭ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.08.80 Patentblatt 80/17

⑭ Erfinder: **Marthaler, Max, Route de Planafin 47, CH-1723 Marly (CH)**
Erfinder: **Jan, Gérald, Dr., Rte. de la Poudrière 33, CH-1700 Fribourg (CH)**

⑭ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.03.83 Patentblatt 83/12

⑭ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT NL SE

⑭ Entgegenhaltungen:
DE-A-2 547 720
DE-A-2 722 776
DE-A-2 722 777
DE-B-1 270 949

EP 0 014 688 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Verfahren zur Verarbeitung von Silberfarbleichmaterialien, wäßrige Zubereitung hierfür,
Konzentrat und Verfahren zur Herstellung der Zubereitung

Die Verarbeitung von belichteten Silberfarbleichmaterialien erfolgt im allgemeinen in vier aufeinanderfolgenden Schritten:

- 5 1. Silberentwicklung
- 2. Farbleichung
- 3. Silberbleichung
- 4. Fixierung.

10 Im ersten Schritt wird das bei der Belichtung entstehende latente Silberbild entwickelt. Im zweiten Schritt wird, entsprechend der vorliegenden bildmäßigen Verteilung des Silbers, der dem Silber zugeordnete Bildfarbstoff ausgebleicht. Der dritte Schritt ist notwendig, um das nach der Farbleichung noch vorhandene überschüssige Bildsilber zu reoxidieren. Im vierten Schritt wird das nunmehr gänzlich in Form von Halogeniden vorliegende Silber durch Herauslösen mit einem Komplexbildner, insbesondere einem Salz der Thioschwefelsäure, entfernt, um das fertige Bild gegenüber weiterer Belichtung unempfindlich zu machen, und das reine Farbbild von Trübung zu befreien.

15 Der zweite Verfahrensschritt, die Farbleichung, erfolgt bei den üblichen bekannten Verfahren in stark saurem Medium, wobei zur Beschleunigung der Farbleichung ein Katalysator zugesetzt wird. Die Bleichräder enthalten zudem einen Silber-Komplexbildner oder Liganden. Beide Bestandteile, 20 Katalysator und Ligand, sind notwendig, um die reduzierende Wirkung des metallischen, nichtdiffundierbaren Bildsilbers auf den ebenfalls nicht diffundierbaren Farbstoff zu übertragen. Die durch Reduktion am Bildsilber entstehende reduzierte Form des Katalysators dient dabei als Zwischenträger, welcher, nach Zurücklegung einer gewissen Diffusionsstrecke, den Farbstoff irreversibel reduziert und damit bleicht, und dabei selbst zur ursprünglichen Form reoxidiert wird.

25 Die Eigenschaft der reduzierten Stufe des Bleichkatalysators, zwischen Bildsilber und zu bleichendem Farbstoff frei zu diffundieren, ermöglicht es, Silber und Bildfarbstoff in einem gewissen Maß räumlich zu trennen, d. h. also den bleichbaren Farbstoff und die ihm zugeordnete Silberhalogenidemulsion nicht oder nur teilweise in der gleichen Schicht sondern in benachbarten Schichten anzutragen. Solche Silberfarbleichmaterialien sind z. B. in den deutschen Offenlegungsschriften 2 036 918, 2 132 835, und 2 132 836 beschrieben.

30 Eine Vereinfachung des Verarbeitungsprozesses, bei der die Farbstoffbleichung und die Silberbleichung zu einem einzigen Verfahrensschritt zusammengefaßt werden, ist in der DE-A-2 448 433 beschrieben worden. Durch eine besondere Anordnung von jodidhaltigen und jodidfreien Silberhalogenidemulsionen, die Verwendung einer keimhaltigen Zwischenschicht und den Zusatz geringer Mengen eines Silberkomplexbildners, wie Natriumthiosulfat, im Entwickler, wie dies 35 in der DE-A-2 547 720 beschrieben wurde, ist es sogar möglich, das in der DE-A-2 448 433 beschriebene Verfahren zu einem selbstmaskierenden Prozeß auszubauen, wodurch eine wesentlich naturgetreuere Wiedergabe der natürlichen Farben erreicht wird.

35 Geeignete Bleichkatalysatoren, die unter Einfluß des Bildsilbers in saurer Lösung reversibel reduziert werden und ihrerseits die Bildfarbstoffe reduktiv zu bleichen vermögen, sind vor allem 40 1,4-Diazine, wie Pyrazin, Chinoxalin, Phenazin und deren Derivate, ferner 1,2-Diazine, wie Cinnolin und dessen Derivate wie Benzo- oder Pyrido-[c]-cinnoline. Geeignete Bleichkatalysatoren sind in einer großen Anzahl von Patentschriften und -anmeldungen angeführt, z. B. in der DE-C-735 672, der DE-B-1 547 720 und den DE-A-2 144 297, 2 144 298, 2 722 776 oder 2 722 777.

45 Die nach dem bekannten Verfahren hergestellten Silberfarbleich-Positivbilder sind in den letzten Jahren zu hoher Vollkommenheit gebracht worden und zeichnen sich insbesondere durch brillante Farben, gute Farbwiedergabe und ausgezeichnete Lichtechnik aus. Ein wichtiges Merkmal eines guten Farbkopiermaterials ist eine optimale Tonreproduktion und in allen Dichtebereichen ausgeglichene Farbgradationen. Besonders die Kontrolle des Farbleichgewichtes bereitet immer wieder Schwierigkeiten, da unterschiedliches Bleichverhalten der Azofarbstoffe nicht immer mit den herkömmlichen Methoden des Materialaufbaues, wie Empfindlichkeit und Kontrast der eingesetzten Silberemulsionen, ausgeglichen werden kann. Dadurch wird vielfach die Auswahl der Bildfarbstoffe sowie insbesondere auch diejenige der Verarbeitungskomponenten im Bleichbad eingeschränkt.

50 Nun ist es ohne weiteres möglich, die sensitometrischen Eigenschaften aller Emulsionsschichten eines Silberfarbleichmaterials durch Auswahl eines passenden Katalysators und dessen im Bleichbad verwendete Menge zu beeinflussen und nach Belieben die Gradation und/oder die Empfindlichkeit nach beiden Richtungen zu verschieben. Bei Anwendung des Dreibadverfahrens gemäß der DE-A-2 448 433 oder auch der selbstmaskierenden Variante gemäß DE-A-2 547 720 bestehen weitere Möglichkeiten zur Beeinflussung der Sensitometrie, indem dort die Menge eines im Bleichbad verwendeten Oxidationsmittels (einer aromatischen Nitroverbindung) im Verhältnis zur Menge des Bleichkatalysators (einer Diazinverbindung) variiert wird, oder indem Oxidationsmittel mit unterschiedlichem Redoxpotential verwendet werden. So erzielt man z. B. in stärker oxidierenden

Bleichbädern eine flachere, mit schwächer oxidierenden Bäder dagegen eine steilere Gradation.

Aus der DE-B-1 270 949 ist die Verwendung eines Gemisches aus Chinolin und Chinaldin als Bleichkatalysatoren in einem Farbbleichbad für das Silberfarbbleichverfahren bekannt. Mit diesem Farbbleichbad wird eine schnelle Farbbleichung in Abhängigkeit vom entwickelten Silber erreicht.

Es sind auch spezifische Gruppen von Bleichkatalysatoren bekannt, die entsprechend ihrem höheren oder tieferen Redoxpotential zu unterschiedlicher Empfindlichkeit und/oder Gradation führen. Es ist jedoch bisher noch in keinem Falle gelungen, bei gestörtem Farbleichgewicht durch die beschriebenen Variationen die sensitometrischen Kurven aller drei Farbschichten praktisch vollständig zur Deckung zu bringen und damit innerhalb der gesamten Dichteskala eines Bildes die gleiche neutrale Farbwiedergabe zu erzielen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, das gestörte Farbleichgewicht möglichst weitgehend zu beheben, um so eine verbesserte Farbwiedergabe zu erreichen.

Es wurde nun gefunden, daß durch gleichzeitige Verwendung von mindestens zwei Bleichkatalysatoren, deren Redoxpotential eine Differenz von mindestens 15 mV aufweist, die gesuchte Deckung der sensitometrischen Kurven weitgehend erreicht werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Verarbeitung von belichteten Silberfarbbleichmaterialien mit den Verfahrensschritten

- (1) Silberentwicklung,
- (2) Farb- und Silberbleichung,
- (3) Silberfixierung und
- (4) Wässerung,

wobei zur kombinierten Farb- und Silberbleichung eine Zubereitung verwendet wird, die

- (a) eine starke Säure,
- (b) ein wasserlösliches Jodid,
- (c) ein wasserlösliches Oxidationsmittel,
- (d) ein Oxidationsschutzmittel,
- (e) 1,4- oder 1,2-Diazine als Bleichkatalysatoren und
- (f) gegebenenfalls einen Bleichbeschleuniger

enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (e) ein Gemisch aus mindestens einem Bleichkatalysator (I) mit einem Redoxpotential zwischen +105 mV und -30 mV und

- (a₁) mindestens einem Bleichkatalysator aus der gleichen Gruppe oder
- (a₂) mindestens einem Bleichkatalysator (II) mit einem Redoxpotential zwischen -30 und -125 mV, wobei die Differenz der Redoxpotentiale der Bleichkatalysatoren mindestens 15 mV beträgt, verwendet.

Die Redoxpotentiale sind in 1,0 molarer wäßriger Schwefelsäurelösung gegen die Standard-Wasserstoffelektrode durch eine Kalomelektrode gemessen. Das Mengenverhältnis der Bleichkatalysatoren untereinander kann zwischen 1 : 200 und 200 : 1 variieren.

Bevorzugt liegen die Bereiche der Redoxpotentiale zwischen +60 mV und -30 mV (Bleichkatalysator I) und -30 mV und -100 mV (Bleichkatalysator II).

Als Komponenten (e), die Redoxpotentiale innerhalb der angegebenen Grenzen aufweisen, eignen sich als 1,2-Diazine gegebenenfalls substituierte Benzo- oder Pyrido-[c]-cinnoline, und als 1,4-Diazine gegebenenfalls substituierte Pyrazine und insbesondere Chinoxaline. Letztere sind vorzugsweise substituiert, z. B. in den Stellungen 2, 3, 5, 6, 7 und/oder 8, vorzugsweise in den Stellungen 2, 3, 6 und/oder 7. In der Regel sind bis zu 4 Substituenten im Molekül vorhanden. Die Chinoxaline können mit Methyl, Methoxy, Hydroxymethyl, Sulfomethyl, Sulfoäthoxy oder Sulfopropoxy, ferner Hydroxyl, Amino(-NH₂), Acetylarnino oder Methylsulfonylarnino substituiert sein, sowie gegebenenfalls auch mit 5- oder 6gliedrigen Ringen, wie Dioxolo-, Dioxino-, Imidazo- oder Pyrazinoringen kondensiert sein.

Die erste Gruppe (I) von Katalysatoren mit einem Redoxpotential zwischen +105 mV und -30 mV, vorzugsweise zwischen +60 mV und -30 mV, enthält z. B. die folgenden Verbindungen:

- 2,3-Dimethyl-chinoxalin,
- 2,3,6-Trimethyl-chinoxalin,
- 6-Methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin,
- 6-Hydroxy-2,3-dimethyl-chinoxalin,
- 6-(2-Hydroxy-äthoxy)-2,3-dimethyl-chinoxalin,
- 6-(3-Sulfo-propoxy)-2,3-dimethyl-chinoxalin,
- 6-Amino-2,3,7-trimethyl-chinoxalin,
- 6-Amino-2,3-dimethyl-chinoxalin,
- 6-Hydroxymethyl-2,3-dimethyl-chinoxalin,

- 6-Sulfomethyl-2,3-dimethyl-chinoxalin,
 6-Acetamido-2,3-dimethyl-chinoxalin,
 6-Acetamido-2,3,7-trimethyl-chinoxalin,
 6-Methansulfonamido-2,3-dimethyl-chinoxalin,
 5 6-Methansulfonamido-2,3,7-trimethylchinoxalin,
 6,7-Dimethoxy-chinoxalin,
 2,3-Dihydro-7-methyl-8-sulfomethyl-dioxino-[2,3-g]-chinoxalin,
 3-Hydroxy-benzo-[c]-cinnolin und 3-(3-Sulfopropoxy)-benzo-[c]-cinnolin,
 2,6,7-Trimethyl-imidazo-[4,5-g]-chinoxalin und
 10 6,7-Dimethyl-imidazo-[4,5-g]-chinoxalin.

Die zweite Gruppe (II) von Katalysatoren mit einem Redoxpotential zwischen –30 mV und –125 mV, vorzugsweise zwischen –30 mV und –100 mV, enthält z. B. die folgenden Verbindungen:

- 15 6-Hydroxy-2,3,7-trimethyl-chinoxalin,
 6,7-Dimethoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin,
 6,7-Dimethyl-dioxolo-[4,5-g]-chinoxalin, 6-Methoxy-2,3,7-trimethyl-chinoxalin,
 2,3,6,7-Tetramethyl-chinoxalin,
 6-Amino-7-methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin,
 20 6-Methoxy-2,3-dimethyl-7-(3-Sulfopropoxy)-chinoxalin,
 6,7-Dimethoxy-2-methyl-3-sulfomethyl-chinoxalin,
 6-Methoxy-2,3-dimethyl-7-(2-sulfoäthoxy)-chinoxalin,
 2-Hydroxymethyl-6,7-dimethoxy-3-methyl-chinoxalin,
 6-Methyl-dioxolo-[4,5-g]-chinoxalin,
 25 6-Methyl-7-sulfomethyl-dioxolo-[4,5-g]-chinoxalin,
 6-Hydroxymethyl-7-methyl-dioxolo-[4,5-g]-chinolalin,
 2,3-Dihydro-7,8-dimethyl-dioxino-[2,3-g]-chinoxalin,
 6-Hydroxy-7-methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin,
 2,3-Dihydro-7-hydroxymethyl-8-methyl-dioxino-[2,3-g]-chinoxalin,
 30 5-Amino-6-methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin,
 2,7,8-Trimethyl-imidazolo-[4,5-f]-chinoxalin,
 4-Methoxy-2,7,8-trimethyl-imidazolo-[4,5-f]-chinoxalin,
 7,8-Dimethyl-imidazolo-[4,5-f]-chinoxalin,
 4-Methoxy-7,8-dimethyl-imidazolo-[4,5-f]-chinoxalin,
 35 2,3,8,9-Tetramethyl-pyrazino-[2,3-f]-chinoxalin,
 5-Amino-2,3-dimethyl-chinoxalin,
 Pyrazin und Methylpyrazin.

40 Wichtige Eigenschaften dieser Katalysatoren sind, außer ihrer Zugehörigkeit zu einer gemäß ihren Redoxpotentialen gekennzeichneten Gruppen I und II, eine geringe Eigenfärbung sowie eine genügende Löslichkeit in sauren wäßrigen Bädern.

In den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 sind geeignete Bleichkatalysatoren der beiden Gruppen I und II zusammen mit den zugehörigen Redoxpotentialen aufgeführt.

45

50

55

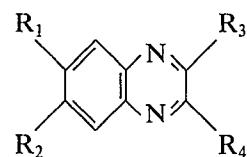
60

65

Tabelle 1

Katalysatoren der Gruppe I: Redoxpotential +105 bis -30 mV

Polarographisches Redoxpotential, gemessen in 1,0 m Schwefelsäure (Standard-Wasserstoff-Elektrode) 5

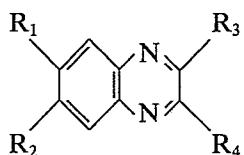
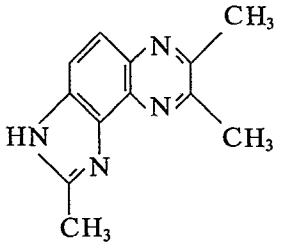
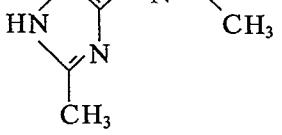
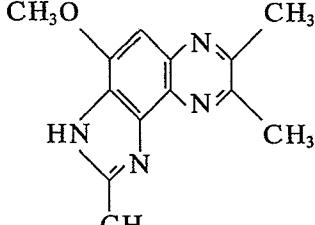
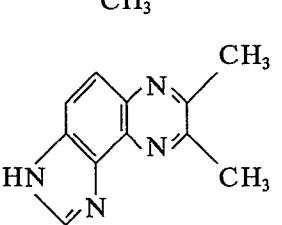
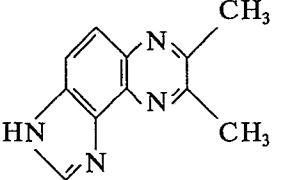


Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Redox-potential (mV)	
101	—H	—H	—CH ₃	—CH ₃	+ 18	10
102	—H	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	+ 2	
103	—OCH ₃	—H	—CH ₃	—CH ₃	- 24	
104	—OH	—H	—CH ₃	—CH ₃	- 22	
105	HO—CH ₂ CH ₂ O—	—H	—CH ₃	—CH ₃	- 20	
106	NaO ₃ S(CH ₂) ₃ O—	—H	—CH ₃	—CH ₃	- 20	15
107	—CH ₃	—NH ₂	—CH ₃	—CH ₃	+ 12	
108	—H	—NH ₂	—CH ₃	—CH ₃	+ 36	
109	—H	—CH ₂ OH	—CH ₃	—CH ₃	+ 4	
110	—H	—CH ₂ SO ₃ H	—CH ₃	—CH ₃	+ 33	
111	—H	—NH·COCH ₃	—CH ₃	—CH ₃	+ 18	20
112	CH ₃ CO—NH—	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	- 12	
113	—H	—NH·SO ₂ CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	+ 18	25
114	CH ₃ —SO ₂ —NH—	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	- 10	
115	—OCH ₃	—OCH ₃	—H	—H	- 7	
116	—O—CH ₂ —CH ₂ —O—		—CH ₂ SO ₃ Na	—CH ₃	0	30
117					+ 50	35
118	KO ₃ S(CH ₂) ₃ —O—				+ 50	40
119					+ 38	45
120					+ 103	50
						55
						60
						65

Tabelle 2

Katalysatoren der Gruppe II: Redoxpotential +30 bis -125 mV

- 5 Polarographisches Redoxpotential, gemessen in 1,0 m Schwefelsäure (Standard-Wasserstoff-Elektrode)

10		Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Redoxpotential (mV)
15							
20	201	—OH	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	— 46
	202	—OCH ₃	—OCH ₃	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	— 64
	203	—O—CH ₂ —O—		—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	— 103
	204	—OCH ₃	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	— 75
25	205	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	— 34
	206	—OCH ₃	—NH ₂	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	— 44
	207	—OCH ₃	H ₄ NO ₃ S(CH ₂) ₃ O—	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	— 81
	208	—OCH ₃	—OCH ₃	—CH ₂ SO ₃ Na	—CH ₃	—CH ₃	— 38
	209	—OCH ₃	H ₄ NO ₃ S(CH ₂) ₂ O—	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	— 80
30	210	—OCH ₃	—OCH ₃	—CH ₂ OH	—CH ₃	—CH ₃	— 66
	211	—O—CH ₂ —O—		—H	—CH ₃	—CH ₃	— 41
	212	—O—CH ₂ —O—		—CH ₂ SO ₃ Na	—CH ₃	—CH ₃	— 66
	213	—O—CH ₂ —O—		—CH ₂ OH	—CH ₃	—CH ₃	— 95
	214	—O—CH ₂ —CH ₂ —O—		—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	— 36
35	215	—OCH ₃	—OH	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	— 79
	216	—O—CH ₂ —CH ₂ —O—		—CH ₂ OH	—CH ₃	—CH ₃	— 44
	217	5-Amino-6-methoxy-2,3-dimethylchinoxalin					— 87
	218	5-Amino-2,3-dimethyl-chinoxalin					— 74
40	219						— 30
45							
50	220						— 122
55	221						
60	221						— 30
65							

Fortsetzung

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Redoxpotential (mV)	5
222					- 97	10
223					\approx - 50	15
224					- 33	20
225					- 83	25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die kombinierten Farb- und Silberbleichbäder (Zubereitungen) für die Verarbeitung des belichteten Silberfarbleichmaterials, die die Komponenten (a) bis (e) und gegebenenfalls (f) enthalten.

Die Menge der Bleichkatalysatoren, die in den vorzugsweise wässrigen Behandlungsbädern eingesetzt wird, kann in weiten Grenzen schwanken und beträgt etwa 0,05 bis 10 g/l Bleichbad.

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

Dieser Temperaturbereich gilt auch für die anderen Verarbeitungsschritte. Die wässrige Bleichzubereitung gemäß der vorliegenden Erfindung kann z. B. aus flüssigen, insbesondere wässrigen Konzentraten einzelner oder aller Komponenten ((a) bis (f)) hergestellt werden. Vorteilhaft verwendet man z. B. zwei flüssige Konzentrate, deren eines die starke Säure (a) und das Oxydationsmittel (c) und deren anderes die übrigen Komponenten (b), (d), (e) und gegebenenfalls (f) enthält, wobei im letzteren Konzentrat zur Verbesserung der Löslichkeit, insbesondere der Komponente (e) ein zusätzliches Lösungsmittel wie Äthyl- oder Propylalkohol, Äthylenglykolmethyl- oder -äthyläther zugesetzt werden kann. Diese Konzentrate (Teilkonzentrate), die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, weisen eine ausgezeichnete Stabilität auf und sind daher längere Zeit lagerfähig. Diese Konzentrate können gegebenenfalls durch Verdünnen mit Wasser oder mit einem Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel verdünnt und im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Die zur Anwendung gelangenden wässrigen Bleichzubereitungen enthalten in der Regel die Komponenten (a) bis (f) in den folgenden Mengen:

- (a) starke Säure: 10 bis 200 g/l;
- (b) wasserlösliches Jodid: 2 bis 50 g/l, vorzugsweise 5 bis 25 g/l;
- (c) wasserlösliches Oxydationsmittel: 1 bis 30 g/l;
- (d) Oxydationsschutzmittel: 0,5 bis 10 g/l;
- (e) Bleichkatalysatoren: 0,05 bis 10 g/l, und gegebenenfalls
- (f) Bleichbeschleuniger: 1 bis 5 g/l.

Die Konzentrate der einzelnen oder aller Komponenten oder ihre Kombinationen, z. B. aus den Komponenten (a) und (c) sowie aus den Komponenten (b), (d), (e) und (f) können die 2- bis 20fache, vorzugsweise 5- bis 10fache Menge der einzelnen Komponenten pro Liter konzentrierter Zubereitung enthalten, wie sie zuvor für die gebrauchsfertigen Bleichbäder angegeben wurde. Sie liegen in der Regel als flüssige oder pastenförmige, gegebenenfalls auch pulverförmige Konzentrate vor.

Als starke Säuren (Komponente (a)), können die kombinierten Farb- und Silberbleichbäder Alkyl- oder Arylsulfonsäuren und insbesondere p-Toluolsulfosäure, Schwefelsäure oder Sulfaminsäure enthalten. Gegebenenfalls können auch Gemisch dieser Säuren eingesetzt werden. Der pH-Wert des Bleichbades ist insbesondere nicht größer als 2 und vorzugsweise nicht größer als 1.

Die wasserlöslichen Jodide (Komponente (b)) sind in der Regel Alkalimetalljodide, insbesondere Natrium- und Kaliumjodid.

Als Oxydationsmittel (c) verwendet man zweckmäßig wasserlösliche aromatische Mononitro- und Dinitroverbindungen, sowie Anthrachinonsulfosäurederivate. Die Verwendung solcher Oxydationsmittel dient zur Beeinflussung des Farbleichgewichts und des Kontrasts der im Farbleichverfahren hergestellten Bilder und ist aus der deutschen Patentschrift 735 672, den britischen Patentschriften 539 190 und 539 509 und der japanischen Patentpublikation 22 673/69 bekannt.

Die Mononitro- und Dinitroverbindungen sind vorzugsweise Mono- oder Dinitrobenzolsulfosäuren, z. B. solche der Formel



worin n gleich 1 oder 2 ist und R sowie R' Wasserstoff, Niederalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy, Amino oder Halogen (Chlor, Brom) bedeuten. Die Sulfosäuren können als leichtlösliche Salze zugefügt werden. Geeignet sind z. B. die Natrium- oder Kaliumsalze der folgenden Säuren:

- 30 o-Nitrobenzolsulfosäure,
 m-Nitrobenzolsulfosäure,
 2,4-Dinitrobenzolsulfosäure,
 3,5-Dinitrobenzolsulfosäure,
 35 3-Nitro-4-chlorbenzolsulfosäure,
 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfosäure,
 4-Methyl-3,5-dinitrobenzolsulfosäure,
 3-Chlor-2,5-dinitrobenzolsulfosäure,
 2-Amino-4-nitrobenzolsulfosäure,
 40 2-Amino-4-nitro-5-methoxybenzolsulfosäure.

Die Verbindungen der Komponente (c) dienen neben ihrer Funktion als Silber-Bleichmittel zur Gradationsverflachung.

Als Oxydationsschutzmittel (d) werden mit Vorteil Reduktone oder wasserlösliche Mercaptoverbindungen verwendet. Geeignete Reduktone sind insbesondere aci-Reduktone mit einer 3-Carbonylendiol-(1,2)-Gruppierung, wie Reduktion, Triose-Reduktion oder vorzugsweise Ascorbinsäure. Als Mercaptoverbindungen kommen z. B. Thioglycerin, insbesondere jedoch die Verbindungen der Formel



oder vorzugsweise



55 in Betracht, worin q eine ganze Zahl im Wert von 2 bis 12, B eine Sulfosäure- oder Carbonsäuregruppe und m eine der Zahlen 3 und 4 bedeuten. Als Oxydationsschutzmittel verwendbare Mercaptoverbindungen sind in der DE-A-2 258 076 und der DE-A-2 423 814 beschrieben. Als weitere Oxydationsschutzmittel geeignet sind Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumbisulfitaddukte von organischen Carbonylverbindungen, vorzugsweise Alkalimetall- oder Ammoniumbisulfitaddukte von Monoaldehyden mit 1 bis 4 oder Dialdehyden mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen (DE-A-2 737 142).

60 Beispielsweise genannt seien das besonders bevorzugte Formaldehydbisulfitaddukt, ferner die entsprechenden Addukte von Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd oder Isobutyraldehyd, von Glyoxal, Malondialdehyd oder Glutardialdehyd. Gegebenenfalls sind auch die nachfolgend als Bleichbeschleuniger genannten tertiären wasserlöslichen Phosphine gleichzeitig als Oxydations-

schutzmittel einsetzbar.

Geeignete Bleichbeschleuniger (f) sind z. B. quaternäre Ammoniumsalze wie sie aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 139 401 und 2 716 136 bekannt sind. Bevorzugt handelt es sich dabei um quaternäre, gegebenenfalls substituierte Piperidin-, Piperazin-, Pyrazin-, Chinolin- oder Pyridinverbindungen, wobei letztere bevorzugt sind. Ferner können auch Tetraalkylammoniumverbindungen (Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) und Alkylendiammoniumverbindungen (Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen) in Frage kommen. Im einzelnen seien genannt:

Tetraäthylammoniumjodid; $(\text{CH}_3)_3\text{N}^\oplus(\text{CH}_2)_2\text{N}^\oplus(\text{CH}_3)_3 \cdot 2 \text{J}^\ominus$;
 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^\oplus(\text{CH}_2)_6\text{N}^\oplus(\text{CH}_3)_3 \cdot 2 \text{J}^\ominus$; N-Methylpyridiniumjodid;
N-Methylchinoliniumjodid; N-Hydroxyäthylpyridiniumchlorid;
N-Hydroxypropylpyridiniumbromid; N-Methyl-2-Hydroxymethylpyridiniumjodid;
N,N-Dimethylpiperidiniumjodid;
N,N'-Dimethylpyraziniumfluorsulfat und γ -Picoliniumhydrogensulfat.

Weitere Bleichbeschleuniger sind die aus der DE-OS 2 651 969 bekannten wasserlöslichen tertiären Phosphine, die vorzugsweise mindestens eine Cyanoäthylgruppierung enthalten.

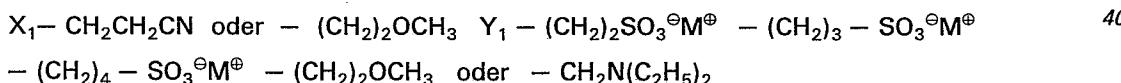
Sie entsprechen z. B. der Formel



worin W – $\text{C}_r\text{H}_{2r}\text{CN}$, $-\text{C}_r\text{H}_{2r}\text{NO}_2$ oder ein gegebenenfalls substituierter Arylrest oder ein heterocyclischer Rest, r 1 bis 25, X gegebenenfalls substituiertes Alkyl und Y Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Sulfoalkyl, Aminoalkyl (Alkyl je 1 bis 25, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome), Phenyl, Sulfophenyl oder Pyridyl ist. Bevorzugte tertiäre Phosphine entsprechen der Formel



worin



W_1 – $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ oder Phenyl und M^\oplus ein Kation, insbesondere ein Alkalimetallkation, z. B. das Natrium- oder Kaliumkation ist.

Im einzelnen seien die folgenden Verbindungen genannt:

Bis-(β -cyanoäthyl)-2-sulfoäthylphosphin (Natriumsalz),
Bis-(β -cyanoäthyl)-3-sulfopropylphosphin (Natriumsalz),
Bis-(β -cyanoäthyl)-4-sulfobutylphosphin (Natriumsalz),
Bis-(β -cyanoäthyl)-2-methoxyäthylphosphin,
Bis-(2-methoxyäthyl)-(β -cyanoäthyl)-phosphin,
(β -Cyanoäthyl)-phenyl-3-sulfopropylphosphin (Natriumsalz),
(β -Cyanoäthyl)-phenyl-2-methoxyäthylphosphin und
Bis-(2-methoxyäthyl)-phenylphosphin.

Die Wiederholung einzelner Behandlungen (jeweils in einem weiteren Tank mit einem Bad gleicher Zusammensetzung wie das vorangehende) ist möglich, wodurch in manchen Fällen eine bessere Badausnutzung erreicht werden kann. Wenn es die Zahl der zur Verfügung stehenden Tanks und das Zeitprogramm zulassen, so kann man auch zwischen Bädern verschiedener Wirkung Wasserbäder einsetzen. Es bleibt dem Fachmann überlassen, das optimale Mengenverhältnis je nach Art der ausgewählten Katalysatoren aus den sensitometrischen Resultaten zu bestimmen. Alle Bäder können weitere übliche Zusätze wie z. B. Härtungsmittel, Netzmittel, optische Aufheller oder UV-Schutzmittel enthalten.

Zur Silberentwicklung können Bäder üblicher Zusammensetzung angewendet werden, z. B. solche, die als Entwicklersubstanz Hydrochinon und gegebenenfalls zusätzlich 1-Phenyl-3-pyrazolidinon enthalten. Gegebenenfalls enthält bereits das Silberentwicklungsbad einen Bleichkatalysator der Gruppen I oder II.

5 Das Silberfixierbad kann in bekannter und üblicher Weise zusammengesetzt sein. Als Fixiermittel dient z. B. Natriumthiosulfat oder mit Vorteil Ammoniumthiosulfat, gewünschtenfalls mit Zusätzen wie Natriumbisulfit und/oder Natriummetabisulfit.

10 Das erfundungsgemäße Verfahren kann z. B. in der Herstellung positiver Farbbilder in Kopier- oder Aufnahmeautomaten oder in der Schnellverarbeitung anderer Silberfarbbleichmaterialien wie z. B. für wissenschaftliche Aufzeichnungen und Industriezwecke, z. B. farbige Schirmbildphotographie, verwendet werden, außerdem auch zur Herstellung von Farbnegativen und Diffusionstransfer-Bildern.

15 Als Träger kann ein transparentes, metallisch-reflektierendes, oder vorzugsweise weiß-opakes Material verwendet werden, das keine Flüssigkeit aus den Bädern aufzusaugen vermag.

Der Träger kann beispielsweise aus gegebenenfalls pigmentierten Celluloseacetat oder Polyester bestehen. Wenn er aus Papierfilz besteht, muß dieser beidseitig lackiert oder mit Polyäthylen beschichtet sein. Auf mindestens einer Seite dieses Trägers befinden sich die lichtempfindlichen Schichten, vorzugsweise in der bekannten Anordnung, d. h. zu unterst eine rot sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen blaugrünen Azofarbstoff enthält, darüber eine grün sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen purpurnen Azofarbstoff enthält und zu oberst eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen gelben Azofarbstoff enthält. Das Material kann auch Unterschichten, Zwischenschichten, Filterschichten und Schutzschichten enthalten, doch soll die gesamte Dicke der Schichten in der Regel 20 µm nicht übersteigen.

20 Das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung besitzt den Vorteil, daß durch geeignete Mischung der aus den Gruppen I und II auszuwählenden Katalysatoren, die sensitometrischen Kurven aller drei Farbschichten eines Silberfarbbleichmaterials weitgehend zur Deckung gebracht werden können, wodurch auf allen Helligkeitsstufen zwischen den hellsten Lichtern und den dunkelsten Schattenpartien neutral graue Töne erzeugt werden können.

25 Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die in der Regel zu steilen Farbgradationen, die bei Verwendung der Bleichkatalysatoren der Gruppe I auftreten, durch Beimischung von Bleichkatalysatoren mit einem mindestens 15 mV tieferen Redoxpotential aus der Gruppe I oder vorzugsweise von Bleichkatalysatoren der Gruppe II, deutlich verbessert (ausgeglichen) werden können, ohne daß dadurch der Vorteil der schnellen Bleichung (reaktive Bleichkatalysatoren der Gruppe I) und damit der kurzen Behandlungszeiten verlorengeht.

30 Das erfundungsgemäße Verfahren eignet sich auch für die Verarbeitung von belichtetem Silberfarbbleichmaterial, das einen speziellen Aufbau zeigt und z. B. zur Herstellung selbstmaskierter Bilder geeignet ist (DE-A-2 547 720). Auch hier kann durch das erfundungsgemäße Verfahren eine noch weiter verbesserte Farbwiedergabe erzielt werden.

35 Dieses Material für das Silberfarbbleichverfahren enthält in mindestens zwei Schichten je einen bildmäßig bleibaren Farbstoff, dessen Absorptionsmaximum je einer der Grundfarben Rot, Grün oder Blau entspricht, wobei jedem Farbstoff eine in einem bestimmten Spektralgebiet empfindliche Silberhalogenidemulsion zugeordnet ist. Ferner ist in diesem Material

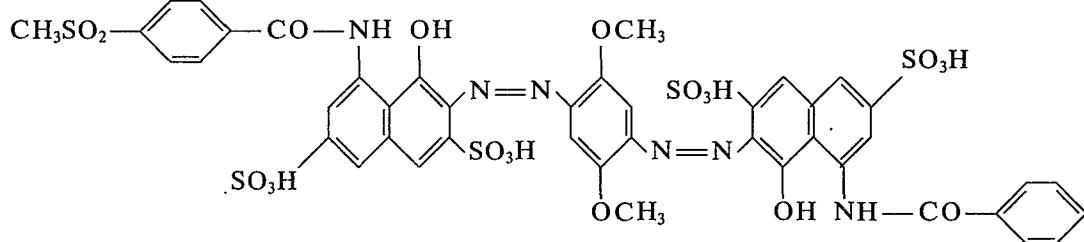
- 40 (a) dem Farbstoff, dessen unerwünschte Nebenfarbdichte kompensiert werden soll, eine mindestens teilweise aus Silberjodid bestehende Silberhalogenidemulsionsschicht zugeordnet,
- (b) in einer weiteren Schicht mindestens ein zweiter Farbstoff, dessen Hauptfarbdichte einer zu kompensierenden Nebenfarbdichte des ersten Farbstoffes entspricht, und eine von Jodidionen freie Silberhalogenidemulsion vorhanden,
- (c) eine weitere Schicht, vorhanden, die derjenigen, die den zweiten Farbstoff enthält, benachbart ist, und kolloidale Keime enthält, die befähigt sind, aus löslichen Silberkomplexen metallisches Silber abzuscheiden,
- (d) zwischen der die Keime enthaltenden Schicht, und der Farbstoffsicht, deren Nebenfarbdichte kompensiert werden soll, eine Trennschicht vorhanden.

45 50 55 Außerdem enthält das Silberentwicklungsbad, mit dem das Material behandelt wird, einen Liganden, der wasserlösliche diffusionsfähige Silberkomplexe zu erzeugen vermag.

Beispiel 1

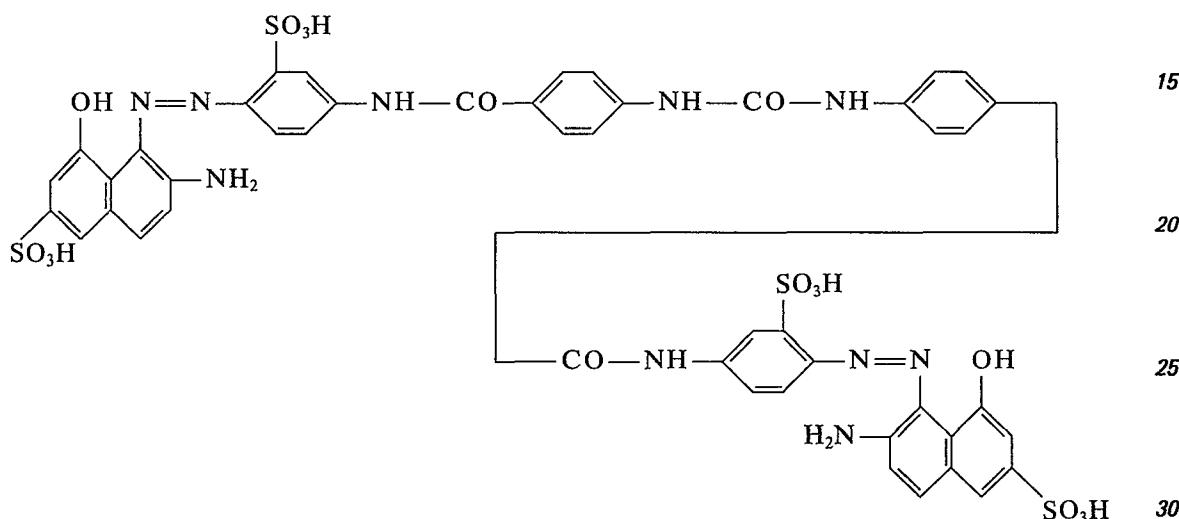
60 Auf einem pigmentierten Celluloseacetat-Träger wird ein photographisches Material für das Silberfarbbleichverfahren hergestellt, mit dem blaugrünen Bildfarbstoff der Formel

(301)



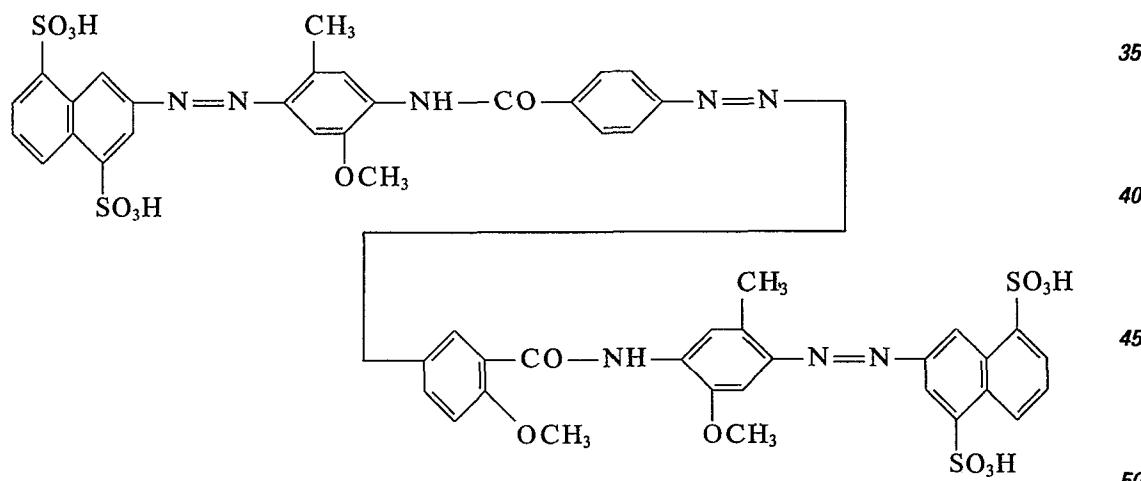
in der rotsensibilisierten untersten Schicht, dem Purpurfarbstoff der Formel

(302)



in einer darüberliegenden grünsensibilisierten Schicht und dem Gelbfarbstoff der Formel

(303)



in einer über der Purpurschicht liegenden blauempfindlichen Schicht.

Das verwendete photographische Material ist wie folgt aufgebaut (vgl. z. B. DE-A-2 036 918 und 2 547 720).

- Gelatine-Schutzschicht
 - Blauempfindliche, jodidfreie AgBr-Emulsion
 - Gelbfarbstoff (303) + blauempfindliche, jodidfreie AgBr-Emulsion
 - Gelbfilter: Gelbes Ag-Hydrosol (10 mg/m²)
 - Grünempfindliche AgBr/AgJ-Emulsion
 - Purpurfarbstoff (302) + grünempfindliche AgBr/AgJ-Emulsion
 - Zwischenschicht (Gelatine)
 - Rotempfindliche AgBr/AgJ-Emulsion
 - Blaugrünfarbstoff (301) + rotempfindliche AgBr/AgJ-Emulsion
 - Cellulosetriacetat-Träger, weiß opak
 - Rückschicht, Gelatine
- 55
60
65

0 014 688

Der Schichtaufbau ermöglicht die Korrektur der blauen Nebenfarbdichten des Blaugrün- und Purpurfarbstoffs durch zusätzliche Bleichung des gelben Bildfarbstoffes in Abhängigkeit von der Bleichung der beiden anderen Bildfarbstoffe.

Die jodidhaltigen Emulsionsschichten enthalten Kristalle mit 2,6 Mol-% Silberjodid und 97,4 Mol-% Silberbromid. Die Bildfarbstoffe werden in einer solchen Konzentration verwendet, daß ihre Remissionsdichte je 2,0 beträgt; der Gesamt-Silbergehalt der 22 µm dicken Schichten beträgt 2,0 g/m².

In einem Vergrößerungsapparat wird auf dieses Material ein farbiges Diapositiv belichtet. Das belichtete Material wird in einer Handentwicklungstrommel bei 24°C verarbeitet. Es werden dazu je 100 ml Verarbeitungslösungen mit den folgenden Zusammensetzungen verwendet.

	1. Silberentwicklungsbad	3 Minuten
Äthylendiamintetraessigsäure		
15	Tetranatriumsalz	2 g/l
	Kaliumhydroxyd (85%)	30 g/l
	Borsäure	16 g/l
	Kaliummetabisulfit	26 g/l
	1-Phenyl-3-pyrazolidin	1,6 g/l
20	Hydrochinon	7 g/l
	Benztriazol	0,8 g/l
	Kaliumbromid	2,5 g/l
	Natriumthiosulfat, wasserfrei	0,8 g/l
25	2. Wässerung	20 Sekunden
3. Bleichbad		
30	p-Toluolsulfonsäure · H ₂ O	110 g/l
	m-Nitrobenzolsulfonsäure · Na	8 g/l
	Bis-(β-cyanoäthyl)-sulfoäthylphosphin (Natriumsalz)	6,5 g/l
	Kaliumjodid	8 g/l
	Verbindung der Formel (102)	1,2 g/l
35	Verbindung der Formel (201)	2,3 g/l
4. Fixierbad		
40	Ammoniumthiosulfat	250 g/l
	Kaliummetabisulfit	50 g/l
	Kaliumhydroxyd 85%	20 g/l
5. Wässerung		
45	Totalverarbeitungszeit	16 Minuten 20 Sekunden
50	Die nach der Trocknung erhaltene positive Aufsichtskopie des Diapositives zeichnet sich durch unverfälschte Farbwiedergabe und einwandfreien Gesamtkontrast aus. Insbesondere befinden sich die drei Farbgradationen so im Gleichgewicht, daß neutralgraue Bildstellen im Diapositiv in allen Helligkeitsstufen ohne Farbstich wiedergegeben werden	

Beispiel 2

55 Das in Beispiel 1 verwendete Material wird hinter einem Graukeil mit additiven Farbfiltern blau, grün und rot belichtet. Um die Wirkungsweise der Farbbleichkatalysatoren zu untersuchen, wird das belichtete Material dreimal gemäß Beispiel 1 verarbeitet; die Zusammensetzung des Bleichbades wird dabei hinsichtlich der Menge der beiden Bleichkatalysatoren (Verbindungen der Formeln (102) und (201)) wie folgt variiert:

60

65

		Verbindung der Formel (102)	Verbindung der Formel (201)	
		g/l	g/l	5
1)	Bleichbad nach Beispiel 1	1,2	2,3	
2)	Bleichbad nach Beispiel 1	1,2	—	10
3)	Bleichbad nach Beispiel 1	—	2,3	

Die nach der Trocknung erhaltenen drei Keile wurden in einem Densitometer mit drei Farbfiltern ausgemessen und als integrale Dichtekurven in den Abbildungen 1 bis 3 (entsprechend den Verarbeitungen 1) bis 3) aufgezeichnet. In den Figuren bedeutet D die Farbdichte und E_{rel} die relative Belichtung (Belichtungsenergie); die Blaukurve ist mit (1), die Grünkurve mit (2) und die Rotkurve mit (3) gekennzeichnet. Aus den Figuren 2 und 3 ist ersichtlich, daß die drei Farbgradationen in Kontrast und Kurvenverlauf stark voneinander abweichen. Die Farbkurven nach Verarbeitung 2 (Fig. 2) zeigen hohe Empfindlichkeit, aber steile Gradation für die Blau- und Grünkurve. In Figur 3 dagegen sind die Farbempfindlichkeiten gering; die Aktivität der Bleichbadzusammensetzung mit dem Katalysator der Formel (201) allein ist gering. In Figur 1 ist die überraschende Kombinationswirkung der beiden Bleichkatalysatoren zu erkennen. Die Farbgradationen sind bei gutem Gesamtkontrast und hoher Empfindlichkeit so im Gleichgewicht, daß der Vorlagengraukeil in einem weiten Helligkeitsbereich neutral abgebildet wird.

Beispiel 3

Ähnliche Kombinationseffekte werden erreicht, wenn belichtetes Silberfarbleichmaterial wie im Beispiel 1 verarbeitet wird, wobei in den Bleichbädern jedoch folgende Bleichkatalysatoren verwendet werden:

Tabelle 3

	Bleichkatalysator (Verbindung der Formel)				
	I	g/l	II bzw. I	g/l	35
A	(102)	0,8	(103)	3	40
B	(102)	1	(215)	1,8	
C	(102)	0,5	(205)	3	45
D	(102)	0,8	(206)	1,5	
E	(102)	0,6	(207)	2,8	
F	(101)	0,2	(203)	2,5	50
G	(103)	1	(201)	1	
H	(108)	0,5	(201)	2	55
I	(108)	0,7	(207)	3	
K	(104)	1,5	(201)	2,5	
L	(104)	1	(207)	2	60
M	(104)	1,2	(217)	2,5	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verarbeitung von belichteten Silberfarbleichmaterialien mit den Verfahrensschritten
- (1) Silberentwicklung,
 - (2) Farbbleichung und Silberbleichung,
 - (3) Silberfixierung und
 - (4) Wässerung,
- wobei zur kombinierten Farb- und Silberbleichung eine Zubereitung verwendet wird, die
- (a) eine starke Säure,
 - (b) ein wasserlösliches Jodid,
 - (c) ein wasserlösliches Oxidationsmittel,
 - (d) ein Oxidationsschutzmittel,
 - (e) 1,4- oder 1,2-Diazine als Bleichkatalysatoren und
 - (f) gegebenenfalls einen Bleichbeschleuniger
- enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (e) ein Gemisch aus mindestens einem Bleichkatalysator (I) mit einem Redoxpotential zwischen +105 mV und –30 mV und
- (a₁) mindestens einem Bleichkatalysator aus der gleichen Gruppe oder
 - (a₂) mindestens einem Bleichkatalysator (II) mit einem Redoxpotential zwischen –30 mV und –125 mV, wobei die Differenz der Redoxpotentiale der Bleichkatalysatoren mindestens 15 mV beträgt, verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (e) ein Gemisch aus mindestens einem Bleichkatalysator (I) mit einem Redoxpotential zwischen +60 mV und –30 mV und
- (a₁) mindestens einem Bleichkatalysator aus der gleichen Gruppe oder
 - (a₂) mindestens einem Bleichkatalysator (II) mit einem Redoxpotential zwischen –30 mV und –100 mV, wobei die Differenz der Redoxpotentiale der Bleichkatalysatoren mindestens 15 mV beträgt, verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die 1,2- oder 1,4-Diazine der Komponente (e) gegebenenfalls substituierte Benzo- oder Pyrido-[c]-cinnoline, gegebenenfalls substituierte Pyrazine und gegebenenfalls substituierte Chinoxaline sind, die zusätzlich ankondensierte 5- oder 6gliedrige Ringe enthalten können.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (e) ein Chinoxalin ist, das in den Stellungen 2, 3, 5, 6, 7 und/oder 8 substituiert ist und bis zu 4 Substituenten enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten Methyl, Methoxy, Hydroxymethyl, Sulfomethyl, Sulfoäthoxy, Sulfopropoxy, Hydroxyl, Amino, Acetylamino oder Methylsulfonylamino sind.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Bleichkatalysatoren der Gruppe I 2,3-Dimethyl-chinoxalin, 2,3,6-Trimethyl-chinoxalin, 6-Methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Hydroxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-(2-Hydroxy-äthoxy)-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-(3-sulfo-propoxy)-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Amino-2,3,7-trimethyl-chinoxalin, 6-Amino-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Hydroxymethyl-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Sulfomethyl-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Acetamido-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Acetamido-2,3,7-trimethylchinoxalin, 6-Methansulfonamido-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Methansulfonamido-2,3,7-trimethyl-chinoxalin, 6,7-Dimethoxy-chinoxalin, 2,3-Dihydro-7-methyl-8-sulfomethyl-dioxino-[2,3-g]-chinoxalin, 3-Hydroxy-benzo-[c]-cinnolin und 3-(3-sulfopropoxy)-benzo-[c]-cinnolin, 6,7-Dimethyl-imidazolo-[4,5-g]-chinoxalin, 2,6,7-Trimethyl-imidazolo-[4,5-g]-chinoxalin, oder 7-amino-2,3-dimethyl-chinoxalin, und als Bleichkatalysatoren der Gruppe II 6-Hydroxy-2,3,7-trimethyl-chinoxalin, 6,7-Dimethoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6,7-Dimethyl-dioxolo-[4,5-g]-chinoxalin, 6-Methoxy-2,3,7-trimethyl-chinoxalin, 2,3,6,7-Tetramethyl-chinoxalin, 6-Amino-7-methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Methoxy-2,3-dimethyl-7-(3-sulfopropoxy)-chinoxalin, 6,7-Dimethoxy-2-methyl-3-sulfomethyl-chinoxalin, 6-Methoxy-2,3-dimethyl-7-(2-sulfoethoxy)-chinoxalin, 2-Hydroxymethyl-6,7-dimethoxy-3-methyl-chinoxalin, 6-Methyl-dioxo-[4,5-g]-chinoxalin, 6-Methyl-7-sulfomethyl-dioxolo-[4,5-g]-chinoxalin, 6-Hydroxymethyl-7-methyl-dioxolo-[4,5-g]-chinoxalin, 2,3-Dihydro-7,8-dimethyl-dioxino-[2,3-g]-chinoxalin, 6-Hydroxy-7-methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 2,3-Dihydro-7-hydroxymethyl-8-methyl-dioxino-[2,3-g]-chinoxalin, 5-Amino-6-methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 2,7,8-Trimethyl-imidazolo-[4,5-f]-chinoxalin, 4-Methoxy-2,7,8-trimethyl-imidazolo-[4,5-f]-chinoxalin, 7,8-Dimethyl-imidazolo-[4,5-f]-chinoxalin, 4-Methoxy-7,8-dimethyl-imidazolo-[4,5-f]-chin-

oxalin, 2,3,8,9-Tetramethyl-pyrazino-[2,3-f]-chinoxalin, 5-Amino-2,3-dimethyl-chinoxalin, Pyrazin oder Methylpyrazin verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Bleichkatalysatoren der Gruppe I 2,3-Dimethyl-chinoxalin, 2,3,6-Trimethyl-chinoxalin, 7-Methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 7-Hydroxy-2,3-dimethyl-chinoxalin und 6-Amino-2,3-dimethyl-chinoxalin, und als Bleichkatalysatoren der Gruppe II 7-Methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 7-Hydroxy-2,3,6-trimethyl-chinoxalin, 6,7-Dimethyl-dioxolo-[4,5-g]-chinoxalin, 2,3,6,7-Tetramethyl-chinoxalin, 6-Methoxy-7-amino-2,3-dimethyl-chinoxalin, 7[3-sulfopropoxy]-6-methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Hydroxy-7-methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin oder 5-Amino-7-methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin verwendet. 5

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichzubereitung als Komponente (a) Schwefelsäure, Sulfaminsäure oder Toluolsulfosäure enthält. 10

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) Natrium- oder Kaliumjodid ist.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) eine aromatische Mono- oder Dinitroverbindung oder ein Anthrachinon ist. 15

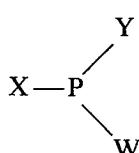
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (d) Reduktone oder wasserlösliche Mercaptoverbindungen verwendet.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (d) ein Mercaptan der Formel H — S — C_qH_{2q} — B ist, worin (q) eine ganze Zahl im Wert von 2 bis 12 und B eine Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppe bedeuten. 20

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (d) ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumbisulfitaddukt einer organischen Carbonylverbindung verwendet.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (f) quaternäre gegebenenfalls substituierte Piperidin-, Piperazin-, Pyrazin-, Chinolin oder Pyridinverbindungen ferner Tetraalkylammonium- oder Alkyldiammoniumverbindungen verwendet. 25

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponenten (f) und/oder (d) wasserlösliche tertiäre Phosphine der Formel



30

35

verwendet, worin W — C_rH_{2r}CN, — C_rH_{2r}NO₂ oder ein gegebenenfalls substituierter Arylrest oder ein heterocyclischer Rest, r 1 bis 25, X gegebenenfalls substituiertes Alkyl und Y Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Sulfoalkyl, Aminoalkyl, Phenyl, Sulfophenyl oder Pyridyl ist.

16. Verfahren nach Anspruch 1, in welchem man ein photographisches Silberfarbleichmaterial verwendet, das in mindestens zwei Schichten je einen bildmäßig bleibaren Farbstoff enthält, dessen Absorptionsmaximum je einer der Grundfarben Rot, Grün oder Blau entspricht, wobei jedem Farbstoff eine in einem bestimmten Spektralgebiet empfindliche Silberhalogenidemulsion zugeordnet ist und wobei in diesem Material

- a₃) dem Farbstoff, dessen unerwünschte Nebenfarbdichte kompensiert werden soll, eine mindestens teilweise aus Silberjodid bestehende Silberhalogenidemulsionsschicht zugeordnet ist,
- b₃) in einer weiteren Schicht mindestens ein zweiter Farbstoff, dessen Hauptfarbdichte einer zu kompensierenden Nebenfarbdichte des ersten Farbstoffs entspricht, und eine von Jodidionen freie Silberhalogenidemulsion vorhanden sind,
- c₃) eine weitere Schicht, die derjenigen, die den zweiten Farbstoff enthält, benachbart ist, kolloidale Keime enthält, die befähigt sind, aus löslichen Silberkomplexen metallisches Silber abzuscheiden,
- d₃) zwischen der die Keime enthaltenden Schicht und der Farbstoffsicht, deren Nebenfarbdichte kompensiert werden soll, sich eine Trennschicht befindet

45

40

50

55

60

und wobei die Silberentwicklung (1), mit welchem das Material vor der kombinierten Farb- und Silberbleichung (2) behandelt wird, einen Liganden enthält, welcher wasserlösliche diffusionsfähige Silberkomplexe zu erzeugen vermag, dadurch gekennzeichnet, daß man im kombinierten Farb- und Silberbleichbad die Komponente (e) gemäß Anspruch 1 verwendet.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auch das Silberentwicklungsbad mindestens einen der Bleichkatalysatoren der Komponente (e) gemäß Anspruch 1 enthält.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Verarbeitung von der Entwicklung bis zum Verlassen des letzten Bades bei Temperaturen von 20 bis 90°C vorzugsweise von 20 bis 60°C erfolgt.

19. Wäßrige Zubereitung zur kombinierten Farb- und Silberbleichung die (a) eine starke Säure, (b)

65

ein wasserlösliches Jodid, (c) ein wasserlösliches Oxydationsmittel, (d) ein Oxydationsschutzmittel, (e) Bleichkatalysatoren und gegebenenfalls (f) einen Bleichbeschleuniger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichkatalysatoren die in Anspruch 1 angegebenen Zusammensetzungen haben.

- 5 20. Wäßrige Zubereitung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bleichkatalysator der Gruppe I 2,3-Dimethyl-chinoxalin, 2,3,6-Trimethyl-chinoxalin, 6-Methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Hydroxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-(2-Hydroxy-äthoxy)-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-(3-Sulfo-propoxy)-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Amino-2,3,7-trimethyl-chinoxalin, 6-Amino-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Hydroxymethyl-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Sulfomethyl-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Aacetamido-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Aacetamido-2,3,7-trimethyl-chinoxalin, 6-Methansulfonamido-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Methansulfonamido-2,3,7-trimethyl-chinoxalin, 6,7-Dimethoxy-chinoxalin, 2,3-Dihydro-7-methyl-8-sulfomethyl-dioxino-[2,3-g]-chinoxalin, 3-Hydroxybenzo-[c]-cinnolin, 3-(3-Sulfopropoxy)-benzo-[c]-cinnolin, 2,6,7-Trimethyl-imidazo-[4,5-g]-chinoxalin, 6,7-Dimethyl-imidazo-[4,5-g]-chinoxalin oder 7-Amino-2,3-dimethyl-chinoxalin, als Bleichkatalysator der Gruppe (II), 6-Hydroxy-2,3,7-trimethyl-chinoxalin, 6,7-Dimethoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6,7-Dimethyl-dioxolo-[4,5-g]-chinoxalin, 6-Methoxy-2,3,7-trimethyl-chinoxalin, 2,3,6,7-Tetramethyl-chinoxalin, 6-Amino-7-methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Methoxy-2,3-dimethyl-7-(3-sulfopropoxy)-chinoxalin, 6,7-Dimethoxy-2-methyl-3-sulfomethyl-chinoxalin, 6-Methoxy-2,3-dimethyl-7-(2-sulfoethoxy)-chinoxalin, 2-Hydroxymethyl-6,7-dimethoxy-3-methyl-chinoxalin, 6-Methyl-dioxolo-[4,5-g]-chinoxalin, 6-Methyl-7-sulfomethyl-dioxolo-[4,5-g]-chinoxalin, 6-Hydroxymethyl-7-methyl-dioxolo-[4,5-g]-chinoxalin, 2,3-Dihydro-7,8-dimethyl-dioxino-[2,3-g]-chinoxalin, 6-Hydroxy-7-methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 2,3-Dihydro-7-hydroxymethyl-8-methyl-dioxino-[2,3-g]-chinoxalin, 5-Amino-6-methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 2,7,8-Trime-thyl-imidazolo-[4,5-f]-chinoxalin, 4-Methoxy-2,7,8-trimethyl-imidazolo-[4,5-f]-chinoxalin, 7,8-Dimethyl-imidazolo-[4,5-f]-chinoxalin, 4-Methoxy-7,8-dimethyl-imidazolo-[4,5-f]-chinoxalin, 2,3,8,9-Tetramethyl-pyrazino-[2,3-f]-chinoxalin, 6,7-Dimethyl-imidazolo-[4,5-g]-chinoxalin, Pyrazin oder Methylpyrazin enthält.
- 10 21. Wäßrige Zubereitung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man als Bleichkatalysator der Gruppe I 2,3-Dimethyl-chinoxalin, 2,3,6-Trimethyl-chinoxalin, 7-Methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 7-Hydroxy-2,3-dimethyl-chinoxalin oder 6-Amino-2,3-dimethyl-chinoxalin, und als Bleichkatalysator der Gruppe II 7-Methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 7-Hydroxy-2,3,6-trimethyl-chinoxalin, 6,7-Dimethyl-dioxolo-[4,5-g]-chinoxalin, 2,3,6,7-Tetramethyl-chinoxalin, 6-Methoxy-7-amino-2,3-dimethyl-chinoxalin, 7-[3-sulfopropanoxy]-6-methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin, 6-Hydroxy-7-methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin oder 5-Amino-7-methoxy-2,3-dimethyl-chinoxalin verwendet.
- 15 22. Wäßrige Zubereitung nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,05 bis 10 g/l des Bleichkatalysators enthält.
- 20 23. Wäßrige Zubereitung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 200 g/l der Komponente (a), 2 bis 50 g/l der Komponente (b), 1 bis 30 g/l der Komponente (c) 0,5 bis 10 g/l der Komponente (d), 0,05 bis 10 g/l der Komponente (e) und gegebenenfalls 1 bis 5 g/l der Komponente (f) enthält.
- 25 24. Konzentrat zur Herstellung der wäßrigen Zubereitungen nach einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß es die Komponenten (a) bis (e) und gegebenenfalls (f) in einer gegenüber den gebrauchsfähigen wäßrigen Zubereitungen zwei- bis zwanzigfach höheren Konzentration pro Liter Konzentrat enthält.
- 30 25. Teilkonzentrate zur Herstellung der wäßrigen Zubereitungen nach einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß ein Konzentrat mit den Komponenten (a) und (c) und ein zweites Konzentrat mit den Komponenten (b), (d), (e) und gegebenenfalls (f) vorliegt, wobei die Konzentration der Komponenten pro Liter Konzentrat zwei- bis zwanzigfach höher ist als in den gebrauchsfertigen wäßrigen Zubereitungen.
- 35 26. Teilkonzentrate zur Herstellung der wäßrigen Zubereitungen nach einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß Konzentrate jeder der Komponenten (a) bis (e) und gegebenenfalls (f) vorliegen, wobei die Konzentration der Komponenten pro Liter Konzentrat zwei- bis zwanzigfach höher ist als in den gebrauchsfertigen wäßrigen Zubereitungen.
- 40 27. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Bleichzubereitung nach einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentrate oder Teilkonzentrate nach einem der Ansprüche 24 bis 26 mit Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel auf die Gebrauchskonzentration verdünnt.

Claims

- 45 1. A method of processing exposed silver dye-bleach materials comprising the process steps (1) silver developing, (2) dye bleaching and silver bleaching, (3) silver fixing and (4) washing, there being used for the combined dye bleaching and silver bleaching a preparation which contains (a) a strong acid, (b) a water-soluble iodide, (c) a water-soluble oxidising agent, (d) an antioxidant, (e) 1,4- or 1,2-diazines as bleach catalysts and optionally (f) a bleaching accelerator, wherein a mixture of at least

one bleach catalyst (I) with a redox potential between +105 mV and -30 mV and (a₁) at least one bleach catalyst from the same group or (a₂) at least one bleach catalyst (II) with a redox potential between -30 and -125 mV is used as component (e), the difference between the redox potentials of the bleach catalysts being at least 15 mV.

2. A method according to claim 1, wherein a mixture of at least one bleach catalyst (I) with a redox potential between +60 mV and -30 mV and (a₁) at least one bleach catalyst from the same group or (a₂) at least one bleach catalyst (II) with a redox potential between -30 mV and -100 mV is used as component (e), the difference between the redox potentials of the bleach catalysts being at least 15 mV. 5

3. A method according to claim 1, wherein the 1,2- or 1,4-diazines of component (e) are substituted or unsubstituted benzo- or pyrido-[c]-cinnolines, substituted or unsubstituted pyrazines and substituted or unsubstituted quinoxalines, which can additionally contain fused 5-membered or 6-membered rings. 10

4. A method according to claim 3, wherein component (e) is a quinoxaline which is substituted in the 2-, 3-, 5-, 6-, 7- and/or 8-position and contains up to 4 substituents. 15

5. A method according to claim 4, wherein the substituents are methyl, methoxy, hydroxymethyl, sulfomethyl, sulfoethoxy, sulfopropoxy, hydroxyl, amino, acetylarnino or methylsulfonylarnino. 20

6. A method according to any one of claims 1 to 5, wherein the bleach catalysts of group I employed are 2,3-dimethylquinoxaline, 2,3,6-trimethylquinoxaline, 6-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline, 6-hydroxy-2,3-dimethylquinoxaline, 6-(2-hydroxy-ethoxy)-2,3-dimethylquinoxaline, 6-(3-sulfopropoxy)-2,3-dimethylquinoxaline, 6-amino-2,3,7-trimethylquinoxaline, 6-amino-2,3-dimethylquinoxaline, 6-hydroxymethyl-2,3-dimethylquinoxaline, 6-sulfomethyl-2,3-dimethylquinoxaline, 6-acetamido-2,3-dimethylquinoxaline, 6-acetamido-2,3,7-trimethylquinoxaline, 6-methanesulfonamido-2,3-dimethylquinoxaline, 6-methanesulfonamido-2,3,7-trimethylquinoxaline, 6,7-dimethoxyquinoxaline, 2,3-dihydro-7-methyl-8-sulfomethyl-dioxino-[2,3-g]-quinoxaline, 3-hydroxybenzo-[c]-cinnoline and 3-(3-sulfopropoxy)-benzo-[c]-cinnoline, 6,7-dimethylimidazolo-[4,5-g]-quinoxaline, 2,6,7-trimethylimidazolo-[4,5-g]-quinoxaline and 7-amino-2,3-dimethylquinoxaline and the bleach catalysts of group II employed are 6-Hydroxy-2,3,7-trimethylquinoxaline, 6,7-dimethoxy-2,3-dimethylquinoxaline, 6,7-dimethyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, 6-methoxy-2,3,7-trimethylquinoxaline, 2,3,6,7-tetramethyl-quinoxaline, 6-amino-7-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline, 6-methoxy-2,3-dimethyl-7-(3-sulfopropanoxy)-quinoxaline, 6,7-dimethoxy-2-methyl-3-sulfomethylquinoxaline, 6-methoxy-2,3-dimethyl-7-(2-sulfoethoxy)-quinoxaline, 2-hydroxymethyl-6,7-dimethoxy-3-methylquinoxaline, 6-methyl-dioxo-[4,5-g]-quinoxaline, 6-methyl-7-sulfomethyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, 6-hydroxymethyl-7-methyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, 2,3-dihydro-7,8-dimethyl-dioxino-[2,3-g]-quinoxaline, 6-hydroxy-7-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline, 2,3-dihydro-7-hydroxymethyl-8-methyl-dioxino-[2,3-g]-quinoxaline, 5-amino-6-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline, 2,7,8-trimethylimidazolo-[4,5-f]-quinoxaline, 4-methoxy-2,7,8-trimethylimidazolo-[4,5-f]-quinoxaline, 7,8-dimethylimidazolo-[4,5-f]-quinoxaline, 4-methoxy-7,8-dimethylimidazolo-[4,5-f]-quinoxaline, 2,3,8,9-tetramethylpyrazino-[2,3-f]-quinoxaline, 5-amino-2,3-dimethylquinoxaline, pyrazine or methylpyrazine. 25

7. A method according to any one of claims 1 to 5, wherein the bleach catalysts of group I employed are 2,3-dimethylquinoxaline, 2,3,6-trimethylquinoxaline, 7-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline, 7-hydroxy-2,3-dimethylquinoxaline and 6-amino-2,3-dimethylquinoxaline and the bleach catalysts of group II employed are 7-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline, 7-hydroxy-2,3,6-trimethylquinoxaline, 6,7-dimethyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, 2,3,6,7-tetramethylquinoxaline, 6-methoxy-7-amino-2,3-dimethylquinoxaline, 7[3-sulfopropoxy]-6-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline, 6-hydroxy-7-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline and 5-amino-7-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline. 30

8. A method according to claim 1, wherein the bleaching preparation contains, as component (a), sulfuric acid, sulfamic acid or toluenesulfonic acid. 35

9. A method according to claim 1, wherein component (b) is sodium iodide or potassium iodide.

10. A method according to claims 1 to 4, wherein component (c) is an aromatic mono- or dinitro compound or an anthraquinone. 40

11. A method according to claim 1 wherein reductones or water-soluble mercapto compounds are used as component (d).

12. A method according to claim 11, wherein component (d) is a mercaptan of the formula H-S-C_qH_{2q}-B, in which q is an integer with a value of 2 to 12 and B is a sulfonic acid group or carboxylic acid group. 45

13. A method according to claim 1, wherein an alkali metal, alkaline earth metal or ammonium bisulfite adduct of an organic carbonyl compound is used as component (d).

14. A method according to claim 1, wherein quaternary, substituted or unsubstituted piperidine, piperazine, pyrazine, quinoline or pyridine compounds or also tetraalkylammonium or alkylenediammonium compounds are used as component (f). 50

5

10

15

20

25

30

35

40

45

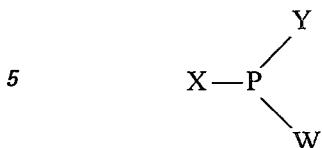
50

55

60

65

15. A method according to claim 1, wherein watersoluble tertiary phosphines of the formula



10 in which W is $-C_6H_5CN$, $-C_6H_5NO_2$ or a substituted or unsubstituted aryl radical or a heterocyclic radical, r is 1 to 25, X is substituted or unsubstituted alkyl and Y is hydroxyalkyl, alkoxyalkyl, sulfoalkyl, aminoalkyl, phenyl, sulfophenyl or pyridyl, are used as components (f) and/or (d).

15 16. A method according to claim 1, in which there is used a photographic silver dye-bleach material which contains, in each of at least two layers, a dye which is bleachable image-wise and has an absorption maximum corresponding to one of the primary colours red, green or blue, a silver halide emulsion sensitive in a specific region of the spectrum being assigned to each dye and, in said material, a₃) a silver halide emulsion layer, which consists at least in part of silver iodide, is assigned to the dye which has the undesired secondary colour density which is to be compensated, b₃) at least a second dye, the main colour density of which corresponds to a secondary colour density, which is to be compensated, of the first dye, and a silver halide emulsion free from iodide ions are present in a further layer, c₃) a further layer, which is adjacent to that which contains the second dye, contains colloidal seeds which are capable of precipitating metallic silver from soluble silver complexes and d₃) a septum is located between the layer containing the seeds and the dye layer which has the secondary colour density which is to be compensated, and the bath for silver developing (1), with which the material is treated prior to the combined dye bleaching and silver bleaching (2), contains a ligand which is able to produce water-soluble, diffusible silver complexes, wherein component (e) according to claim 1 is used in the combined dye bleaching and silver bleaching bath.

20 17. A method according to claim 1, wherein the silver developing bath also contains at least one of the bleach catalysts of component (e) according to claim 1.

25 18. A method according to any one of claims 1 to 17, wherein the entire processing, from developing to the material leaving the final bath, is carried out at temperatures of 20 to 90°C and preferably of 20 to 60°C.

30 19. An aqueous preparation, for combined dye bleaching and silver bleaching, which contains (a) a strong acid, (b) a water-soluble iodide, (c) a water-soluble oxidising agent, (d) an antioxidant, (e) bleach catalysts and, if desired, (f) a bleaching accelerator, wherein the bleach catalysts have the compositions indicated in claim 1.

35 20. An aqueous preparation according to claim 19, which contains 2,3-dimethylquinoxaline, 2,3,6-trimethylquinoxaline, 6-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline, 6-hydroxy-2,3-dimethylquinoxaline, 6-(2-hydroxy-ethoxy)-2,3-dimethylquinoxaline, 6-(3-sulfo-propoxy)-2,3-dimethylquinoxaline, 6-amino-2,3,7-trimethylquinoxaline, 6-amino-2,3-dimethylquinoxaline, 6-hydroxymethyl-2,3-dimethylquinoxaline, 6-sulfomethyl-2,3-dimethylquinoxaline, 6-acetamido-2,3-dimethylquinoxaline, 6-acetamido-2,3,7-trimethylquinoxaline, 6-methanesulfonamido-2,3-dimethylquinoxaline, 6-methanesulfonamido-2,3,7-trimethylquinoxaline, 6,7-dimethoxyquinoxaline, 2,3-dihydro-7-methyl-8-sulfomethylidioxino-[2,3-g]-quinoxaline, 3-hydroxybenzo-[c]-cinnoline, 3-(3-sulfopropoxy)-benzo-[c]-cinnoline, 2,6,7-trimethylimidazo-[4,5-g]-quinoxaline, 6,7-dimethylimidazo-[4,5-g]-quinoxaline or 7-amino-2,3-dimethylquinoxaline as the bleach catalyst of group I, and 6-hydroxy-2,3,7-trimethylquinoxaline, 6,7-dimethoxy-2,3-dimethylquinoxaline, 6,7-dimethyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, 6-methoxy-2,3,7-trimethylquinoxaline, 2,3,6,7-tetramethylquinoxaline, 6-amino-7-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline, 6-methoxy-2,3-dimethyl-7-(3-sulfopropoxy)quinoxaline, 6,7-dimethoxy-2-methyl-3-sulfomethylquinoxaline, 6-methoxy-2,3-dimethyl-7-(2-sulfoethoxy)-quinoxaline, 2-hydroxymethyl-6,7-dimethoxy-3-methylquinoxaline, 6-methyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, 6-methyl-7-sulfomethyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, 6-hydroxymethyl-7-methyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, 2,3-dihydro-7,8-dimethyl-dioxino-[2,3-g]-quinoxaline, 6-hydroxy-7-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline, 2,3-dihydro-7-hydroxymethyl-8-methyl-dioxino-[2,3-g]-quinoxaline, 5-amino-6-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline, 2,7,8-trimethylimidazolo-[4,5-f]-quinoxaline, 4-methoxy-2,7,8-trimethylimidazolo-[4,5-f]-quinoxaline, 7,8-dimethylimidazolo-[4,5-f]-quinoxaline, 4-methoxy-7,8-dimethylimidazolo-[4,5-f]-quinoxaline, 2,3,8,9-tetramethyl-pyrazino-[2,3-f]-quinoxaline, 6,7-dimethylimidazolo-[4,5-g]-quinoxaline, pyrazine or methylpyrazine as the bleach catalyst of group II).

40 21. An aqueous preparation according to claim 19, wherein 2,3-dimethylquinoxaline, 2,3,6-trimethylquinoxaline, 7-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline, 7-hydroxy-2,3-dimethylquinoxaline or 6-amino-2,3-dimethylquinoxaline is used as the bleach catalyst of group I, and 7-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline, 7-hydroxy-2,3,6-trimethylquinoxaline, 6,7-dimethyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, 2,3,6,7-tetramethylquinoxaline, 6-methoxy-7-amino-2,3-dimethylquinoxaline, 7-[3-sulfopropoxy]-6-methyl-2,3-dimethylquinoxaline, 6-hydroxy-7-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline or 5-amino-7-methoxy-2,3-dimethylquinoxaline is used as the bleach catalyst of group II.

22. An aqueous preparation according to any one of claims 19 to 21, which contains 0.05 to 10 g/l of the bleach catalyst.

23. An aqueous preparation according to claim 19, which contains 10 to 200 g/l of component (a), 2 to 50 g/l of component (b), 1 to 30 g/l of component (c), 0.5 to 10 g/l of component (d), 0.05 to 10 g/l of component (e) and, if desired, 1 to 5 g/l of component (f).

24. A concentrate for the preparation of an aqueous preparation according to any one of claims 19 to 23, which contains components (a) to (e) and, if desired, (f) in a concentration, per litre of concentrate, which is two to twenty times higher than that in the ready-for-use aqueous preparation.

25. Partial concentrates for the preparation of an aqueous preparation according to any one of claims 19 to 23, which are a concentrate containing components (a) and (c) and a second concentrate containing components (b), (d), (e) and, if desired, (f), the concentration of the components per litre of concentrate being two to twenty times higher than that in the ready-for-use aqueous preparation.

26. Partial concentrates for the preparation of an aqueous preparation according to any one of claims 19 to 23, which are concentrates of each of components (a) to (e) and, if desired, (f), the concentration of the components per litre of concentrate being two to twenty times higher than that in the ready-for-use aqueous preparation.

27. A method for the preparation of the aqueous bleaching preparation according to any one of claims 19 to 23, which comprises diluting the concentrate or the partial concentrates according to any one of claims 24 to 26 with water or with a mixture of water and an organic solvent to the concentration required for use.

5

10

15

20

25

Revendications

1. Procédé pour le traitement de surfaces sensibles pour blanchiment de l'argent et des couleurs, exposées, par les étapes de procédé suivantes:

- (1) développement de l'argent,
- (2) blanchiment des couleurs et blanchiment de l'argent,
- (3) fixage de l'argent,
- (4) lavage

30

ce à l'occasion de quoi on utilise, pour le blanchiment combiné des couleurs et de l'argent, une composition contenant:

35

- (a) un acide fort,
- (b) un iodure soluble dans l'eau,
- (c) un oxydant soluble dans l'eau,
- (d) un agent de protection vis-à-vis de l'oxydation,
- (e) des 1,4- ou 1,2-diazines en tant que catalyseurs de blanchiment et
- (f) éventuellement un accélérateur de blanchiment.

40

caractérisé en ce que l'on utilise en tant que constituant (e) un mélange d'au moins un catalyseur de blanchiment (I) ayant un potentiel d'oxydo-réduction compris entre +105 mV et -30 mV et

45

- (a₁) au moins un catalyseur de blanchiment du même groupe ou
- (a₂) au moins un catalyseur de blanchiment (II) ayant un potentiel d'oxydoréduction compris entre -30 mV et -125 mV, la différence entre les potentiels d'oxydoréduction des catalyseurs de blanchiment étant d'au moins 15 mV.

50

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que constituant (e) un mélange d'au moins un catalyseur de blanchiment (I) ayant un potentiel d'oxydoréduction compris entre +60 mV et -30 mV et

55

- (a₁) au moins un catalyseur de blanchiment du même groupe, ou
- (a₂) au moins un catalyseur de blanchiment (II) ayant un potentiel d'oxydoréduction compris entre -30 mV et -100 mV, la différence entre les potentiels d'oxydoréduction des catalyseurs de blanchiment étant d'au moins 15 mV.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les 1,2- ou 1,4-diazines du constituant (e) sont des benzo- ou pyrido-[c]-cinnolines éventuellement substituées, des pyrazines éventuellement substituées et des quinoxalines éventuellement substituées, qui peuvent contenir en outre des noyaux pentagonaux ou hexagonaux condensés.

60

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le constituant (e) est une quinoxaline substituée en les positions 2, 3, 5, 6, 7 et/ou 8 et qui contient jusqu'à quatre substituants.

65

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les substituants sont les radicaux méthyle, méthoxy, hydroxyméthyle, sulfométhyle, sulféthoxy, sulfopropoxy, hydroxyle, amino, acétylamino ou méthylsulfonylamino.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que catalyseurs de blanchiment du groupe I la 2,3-diméthyl-quinoxaline, la 2,3,6-triméthyl-quinoxaline, la 6-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-hydroxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-(2-hydroxy-éthoxy)-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-(3-sulfo-propoxy)-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-amino-2,3,7-triméthyl-quinoxaline, la 6-amino-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-hydroxyméthyl-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-sulfométhyl-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-acétamido-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-acétamido-2,3,7-triméthyl-quinoxaline, la 6-méthanesulfonamido-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-méthanesulfonamido-2,3,7-triméthyl-quinoxaline, la 6,7-diméthoxy-quinoxaline, la 2,3-dihydro-7-méthyl-8-sulfométhyl-dioxino-[2,3-g]-quinoxaline, la 3-hydroxy-benzo-[c]-cinnoline et la 3-(3-sulfopropoxy)-benzo-[c]-cinnoline, la 6,7-diméthyl-imidazolo-[4,5-g]-quinoxaline, la 2,6,7-triméthyl-imidazolo-[4,5-g]-quinoxaline ou la 7-amino-2,3-diméthyl-quinoxaline, et, en tant que catalyseurs de blanchiment du groupe II, la 15 6-hydroxy-2,3,7-triméthyl-quinoxaline, la 6,7-diméthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6,7-diméthyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, la 6-méthoxy-2,3,7-triméthyl-quinoxaline, la 2,3,6,7-tétraméthyl-quinoxaline, la 6-amino-7-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-méthoxy-2,3-diméthyl-7-(3-sulfopropoxy)-quinoxaline, la 6,7-diméthoxy-2-méthyl-3-sulfométhyl-quinoxaline, la 6-méthoxy-2,3-diméthyl-7-(2-sulféthoxy)-quinoxaline, la 2-hydroxyméthyl-6,7-diméthoxy-3-méthyl-quinoxaline, la 6-méthyl-dioxo-[4,5-g]-quinoxaline, la 6-méthyl-7-sulfométhyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, la 6-hydroxyméthyl-7-méthyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, la 2,3-dihydro-7,8-diméthyl-dioxino-[2,3-g]-quinoxaline, la 6-hydroxy-7-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 2,3-dihydro-7-hydroxyméthyl-8-méthyl-dioxino-[2,3-g]-quinoxaline, la 5-amino-6-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 2,7,8-triméthyl-imidazolo-[4,5-f]-quinoxaline, la 4-méthoxy-2,7,8-triméthyl-imidazolo-[4,5-f]-quinoxaline, la 7,8-diméthyl-imidazolo-[4,5-f]-quinoxaline, la 4-méthoxy-7,8-diméthyl-imidazolo-[4,5-f]-quinoxaline, la 2,3,8,9-tétraméthyl-pyrazino-[2,3-f]-quinoxaline, la 5-amino-2,3-diméthyl-quinoxaline, la pyrazine ou la méthylpyrazine.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que catalyseurs du groupe I la 2,3-diméthyl-quinoxaline, la 2,3,6-triméthyl-quinoxaline, la 7-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 7-hydroxy-2,3-diméthyl-quinoxaline et la 6-amino-2,3-diméthyl-quinoxaline, et en tant que catalyseurs de blanchiment du groupe II la 7-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 7-hydroxy-2,3,6-triméthyl-quinoxaline, la 6,7-diméthyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, la 2,3,6,7-tétraméthyl-quinoxaline, la 6-méthoxy-7-amino-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 7[3-sulfopropoxy]-6-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-hydroxy-7-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline ou la 5-amino-7-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la préparation de blanchiment contient en tant que constituant (a) de l'acide sulfurique, de l'acide sulfamique ou de l'acide toluènesulfonique.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le constituant (b) est l'iodure de sodium ou de potassium.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le constituant (c) est un composé mono- ou dinitro-aromatique ou une anthraquinone.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que constituant (d) la réductone ou des composés mercapto solubles dans l'eau.

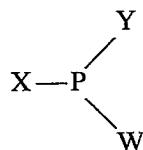
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le constituant (d) est un mercaptan de formule $H - S - C_qH_{2q} - B$, où (q) est un nombre entier compris entre 2 et 12 et B est un groupe acide sulfonique ou acide carboxylique.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que constituant (d) un produit d'addition d'un bisulfite de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou d'ammonium et d'un composé carbonyle organique.

14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que constituant (f) des composés quaternaires, éventuellement substitués, de la pipéridine, de la pipérazine, de la pyrazine, de la quinoléine ou de la pyrididine, ainsi que des composés de tétraalkylammonium ou d'alkylénediammonium.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que constituants (f) et/ou (d) des phosphines tertiaires solubles dans l'eau de formule

55



60 où W est $-C_rH_2C_n$, $-C_rH_2rNO_2$ ou un radical aryle éventuellement substitué ou un radical hétérocyclique, r vaut de 1 à 25, X est un alkyle éventuellement substitué et Y est un hydroxyalkyle, un alcoxyalkyle, un sulfoalkyle, un aminoalkyle, le phényle, le sulfophényle ou le pyridyle.

65 16. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on utilise une surface sensible photographique

pour blanchiment combiné de l'argent et des couleurs, laquelle contient au moins deux couches, chacune possédant un colorant pouvant blanchir en fonction de l'image, dont le maximum d'absorption correspond, pour chacun, à l'une des couleurs fondamentales rouge, vert ou bleu, une émulsion d'halogénure d'argent sensible à une région donnée du spectre étant affectée à chaque colorant, tandis que, dans cette surface sensible,

5

- (a₃) une couche d'émulsion d'halogénure d'argent composée au moins partiellement d'iodure d'argent est affectée au colorant dont on veut compenser la densité de couleur secondaire indésirable,
- (b₃) il y a dans une autre couche au moins un deuxième colorant dont la densité de couleur principale correspond à une densité de couleur secondaire à compenser du premier colorant, et une émulsion d'halogénure d'argent sans ions iodure,
- (c₃) il y a une autre couche voisine de celle contenant le deuxième colorant, et qui contient des germes colloïdaux qui sont à même de séparer l'argent métallique des complexes argentiques solubles,
- (d₃) il y a entre la couche contenant les germes et la couche des colorants dont on veut compenser la densité de couleur secondaire une couche de séparation,

10

15

le bain de développement de l'argent (1), par lequel la surface sensible est traitée avant le blanchiment combiné des couleurs et de l'argent (2), contenant un coordinat, lequel est à même de produire des complexes argentiques solubles dans l'eau et pouvant diffuser, caractérisé en ce que l'on utilise dans le bain de blanchiment combiné de l'argent et des couleurs le constituant (e) selon la revendication 1.

20

17. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain de développement de l'argent contient, lui aussi, au moins l'un des catalyseurs de blanchiment du constituant (e) selon la revendication 1.

25

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que la totalité du traitement, du développement jusqu'à la sortie du dernier bain, s'effectue à des températures de 20 à 90°C, de préférence de 20 à 60°C.

19. Préparation aqueuse pour le blanchiment combiné de l'argent et des couleurs, contenant (a) un acide fort, (b) un iodure soluble dans l'eau, (c) un oxydant soluble dans l'eau, (d) un agent protecteur contre l'oxydation, (e) des catalyseurs de blanchiment et éventuellement (f) un accélérateur de blanchiment, caractérisée en ce que les catalyseurs de blanchiment ont les compositions indiquées dans la revendication 1.

30

20. Préparation aqueuse selon la revendication 19, caractérisée en ce qu'elle contient en tant que catalyseur de blanchiment du groupe I la 2,3-diméthyl-quinoxaline, la 2,3,6-triméthyl-quinoxaline, la 6-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-hydroxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-(2-hydroxy-éthoxy)-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-(3-sulfo-propoxy)-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-amino-2,3,7-triméthyl-quinoxaline, la 6-amino-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-hydroxyméthyl-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-sulfométhyl-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-acétamido-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-acétamido-2,3,7-triméthyl-quinoxaline, la 6-méthanesulfonamido-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-méthanesulfonamido-2,3,7-triméthyl-quinoxaline, la 6,7-diméthoxy-quinoxaline, la 2,3-dihydro-7-méthyl-8-sulfométhyl-dioxino-[2,3-g]-quinoxaline, la 3-hydroxy-benzo-[c]-cinnoline, la 3-(3-sulfopropoxy)-benzo-[c]-cinnoline, la 2,6,7-triméthyl-imidazo-[4,5-g]-quinoxaline, la 6,7-diméthyl-imidazo-[4,5-g]-quinoxaline ou la 7-amino-2,3-diméthyl-quinoxaline, en tant que catalyseur de blanchiment du groupe II la 6-hydroxy-2,3,7-triméthyl-quinoxaline, la 6,7-diméthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6,7-diméthyl-di-la 6-amino-7-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-méthoxy-2,3-diméthyl-7-(3-sulfopropoxy)-quinoxaline, la 6,7-diméthoxy-2-méthyl-3-sulfométhyl-quinoxaline, la 6-méthoxy-2,3-diméthyl-7-(2-sulféthoxy)-quinoxaline, la 2-hydroxyméthyl-6,7-diméthoxy-3-méthyl-quinoxaline, la 6-méthyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, la 6-méthyl-7-sulfométhyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, la 6-hydroxyméthyl-7-méthyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, la 2,3-dihydro-7,8-diméthyl-dioxino-[2,3-g]-quinoxaline, la 6-hydroxy-7-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 2,3-dihydro-7-hydroxyméthyl-8-méthyl-dioxino-[2,3-g]-quinoxaline, la 5-amino-6-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 2,7,8-triméthyl-imidazolo-[4,5-f]-quinoxaline, la 4-méthoxy-2,7,8-triméthyl-imidazolo-[4,5-f]-quinoxaline, la 7,8-diméthyl-imidazolo-[4,5-f]-quinoxaline, la 4-méthoxy-7,8-diméthyl-imidazolo-[4,5-f]-quinoxaline, la 2,3,8,9-tétraméthyl-pyrazino-[2,3-f]-quinoxaline, la 6,7-diméthyl-imidazolo-[4,5-g]-quinoxaline, la pyrazine ou la méthylpyrazine.

35

40

45

50

55

60

21. Préparation aqueuse selon la revendication 19, caractérisée en ce que l'on utilise en tant que catalyseur de blanchiment du groupe I la 2,3-diméthyl-quinoxaline, la 2,3,6-triméthyl-quinoxaline, la 7-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 7-hydroxy-2,3-diméthyl-quinoxaline ou la 6-amino-2,3-diméthyl-quinoxaline, et en tant que catalyseur de blanchiment du groupe II la 7-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 7-hydroxy-2,3,6-triméthyl-quinoxaline, la 6,7-diméthyl-dioxolo-[4,5-g]-quinoxaline, la 2,3,6,7-tétraméthyl-quinoxaline, la 6-méthoxy-7-amino-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 7-[3-sulfopropoxy]-6-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline, la 6-hydroxy-7-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline ou la 5-amino-7-méthoxy-2,3-diméthyl-quinoxaline.

22. Préparation aqueuse selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,05 à 10 g/l du catalyseur de blanchiment.

23. Préparation aqueuse selon la revendication 19, caractérisée en ce qu'elle contient de 10 à 200 g/l

65

0 014 688

du constituant (a), de 2 à 50 g/l du constituant (b), de 1 à 30 g/l du constituant (c), de 0,5 à 10 g/l du constituant (d), de 0,05 à 10 g/l du constituant (e) et éventuellement de 1 à 5 g/l du constituant (f).

5 24. Concentré pour la fabrication de préparations aqueuses selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, caractérisé en ce qu'il contient les constituants (a) à (e) et éventuellement (f) en une concentration, par litre de concentré, de deux à vingt fois plus élevée que les préparations aqueuses courantes.

10 25. Concentrés partiels destinés à la fabrication des préparations aqueuses selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, caractérisés en ce que l'on prend un concentré avec les constituants (a) et (c) et un deuxième concentré avec les constituants (b), (d) et (e) et éventuellement (f), la concentration des constituants, par litre de concentré, étant de deux à vingt fois plus élevée que dans les préparations aqueuses prêtes à l'emploi.

15 26. Concentrés partiels destinés à fabriquer les préparations aqueuses selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, caractérisés en ce que l'on prend des concentrés de chacun des constituants (a) à (e) et éventuellement (f), la concentration des constituants, par litre de concentré, étant de deux à vingt fois plus élevée que dans les préparations aqueuses prêtes à l'emploi.

20 27. Procédé pour la fabrication de la préparation aqueuse de blanchiment selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, caractérisé en ce que l'on dilue à la concentration d'emploi les concentrés ou concentrés partiels selon l'une quelconque des revendications 24 à 26 avec de l'eau ou avec un mélange d'eau et d'un solvant organique.

20

25

30

35

40

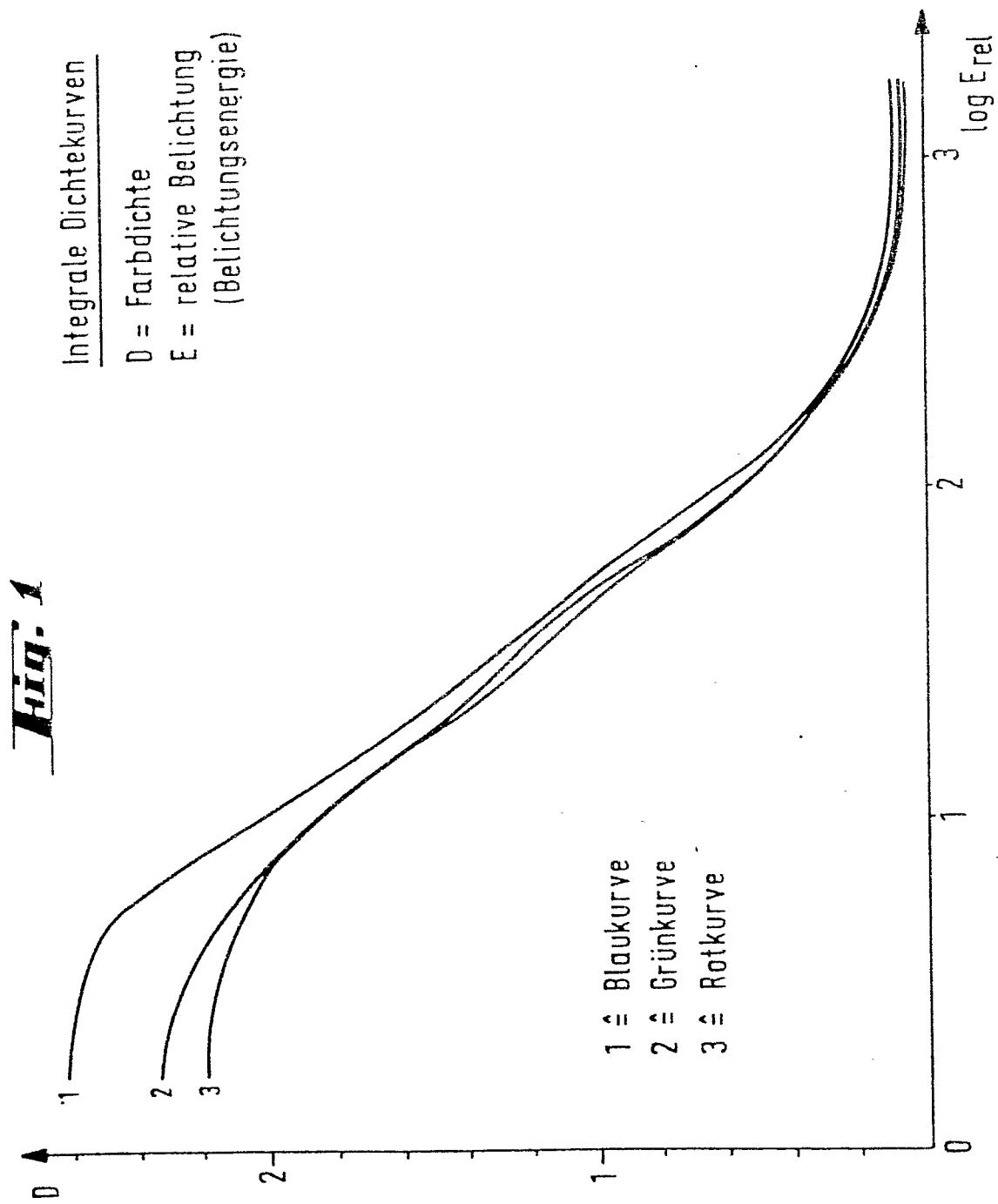
45

50

55

60

65



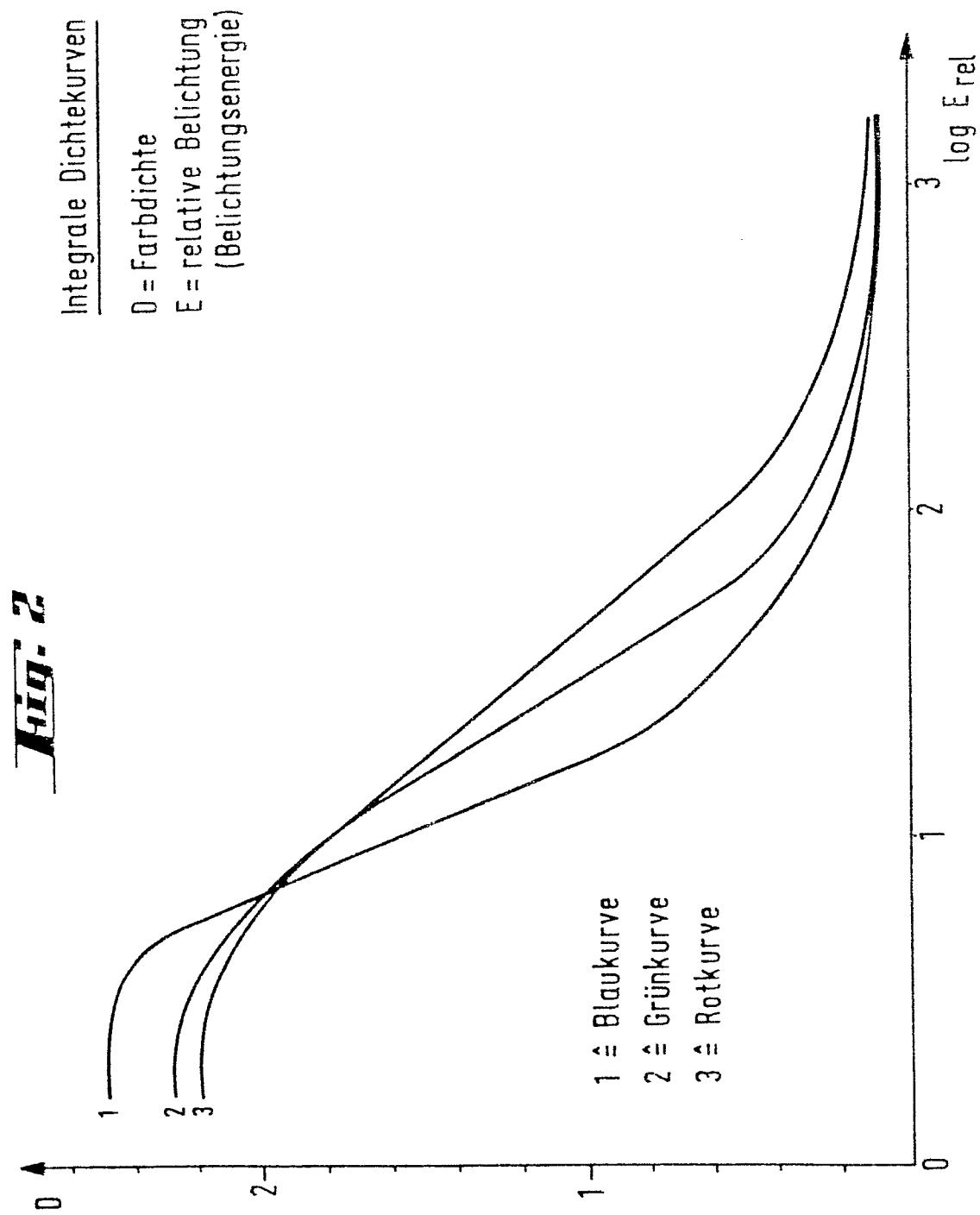


Fig. 3