



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 657 710 A5

⑤ Int. Cl.: G 03 C 5/52

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑲ Gesuchsnummer: 3990/83

⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑳ Anmeldungsdatum: 20.07.1983

㉔ Patent erteilt: 15.09.1986

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.09.1986

⑦② Erfinder:
Libicky, Arnost, Dr., Marly
Schär, Meinrad, Marly

⑤④ **Verfahren zur Verarbeitung photographischer Silberfarbbleichmaterialien.**

⑤⑦ Verkürzung der Verarbeitungszeit belichteter photographischer Silberfarbbleichmaterialien durch Verwendung einer Bleichzubereitung, die eine starke Säure, ein wasserlösliches Jodid, eine wasserlösliche organische Nitroverbindung, ein Oxidationsschutzmittel, einen Bleichkatalysator, eine organische Entwicklersubstanz und/oder ein Benztriazolderivat enthält.

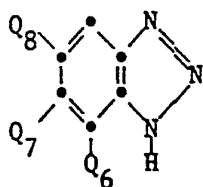
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Verarbeitung von Silberfarbbleichmaterialien mit den Verfahrensmassnahmen Silberentwicklung, Farb- und Silberbleichung und Fixierung, dadurch gekennzeichnet, dass man für die kombinierte Farb- und Silberbleichung eine Zubereitung verwendet, die (a) eine starke Säure, (b) ein wasserlösliches Jodid, (c) eine wasserlösliche organische Nitroverbindung, (d) ein Oxidationsschutzmittel, (e) einen Bleichkatalysator und (f) eine organische Entwicklersubstanz, Benzotriazol, und/oder ein Benzotriazolderivat enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung zusätzlich ein quaternäres Ammoniumsalz enthält.

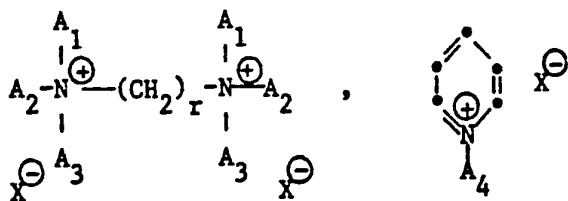
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (f) ein Hydrochinon- oder Pyrazolidinderivat ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (f) Benzotriazol oder ein Benzotriazolderivat der Formel

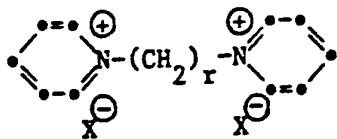


ist, worin Q₆ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Q₇ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, -SO₃H oder -SO₂NH₂ und Q₈ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen ist.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das quaternäre Ammoniumsalz der Formel



oder



entspricht, worin A₁, A₂ und A₃ unabhängig voneinander Alkyl mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, A₄ Methyl, Äthyl, Hydroxymethyl oder Hydroxyäthyl, X⁻ ein Halogenid und r 2 bis 12 ist.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung als Komponente (e) Dimethyl- oder Trimethylchinoxalin, als Komponente (f) Hydrochinon und zusätzlich N-Hydroxyäthylpyridiniumchlorid enthält.

7. Zubereitung zur Durchführung der Farb- und Silberbleichung nach dem Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie (a) eine starke Säure, die einen pH-Wert der Zubereitung von höchstens 2 bewirkt, (b) 2 bis 50 g/l eines wasserlöslichen Jodids, (c) 1 bis 30 g/l einer wasserlöslichen, organischen Nitroverbindung, (d) 0,5 bis 10 g/l eines Oxidationsschutzmittels und (e) 0,2 bis 5 g/l eines Bleichkatalysators und (f) 0,1 bis 10 g/l einer organischen

Entwicklersubstanz, Benzotriazol, und/oder eines Benzotriazolderivats enthält.

8. Zubereitung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 5 g/l eines quaternären Ammoniumsalzes enthält.

9. Packungseinheit zur Durchführung der Farb- und Silberbleichung nach dem Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie in zwei getrennten flüssigen, pasten- oder pulverförmigen Konzentraten vorliegt, wobei eines die Komponenten (a) und (c) und das andere die Komponenten (b), (d), (e), (f) und gegebenenfalls ein quaternäres Ammoniumsalz enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung photographischer Silberfarbbleichmaterialien.

Verfahren zur Verarbeitung von Silberfarbbleichmaterialien mit den Verfahrensstufen Silberentwicklung, Farb- und Silberbleichung und Fixierung sind beispielsweise aus DE-A 2 530 469 bekannt. Ferner beschreibt DE-A 2 716 136 ein Verfahren, gemäss dem die Dauer der Farb- und Silberbleichung durch Zugabe quaternärer Ammoniumsalze zum Bleichbad verkürzt werden kann. Auch in Gegenwart von wasserlöslichen Phosphinen kann die Farb- und Silberbleichung verkürzt werden. Dies ist aus DE-A 2 651 969 bekannt.

Diese Verfahren eignen sich bereits gut für die Verarbeitung von Silberfarbbleichmaterialien. Es hat sich jedoch gezeigt, dass eine weitere Verkürzung der Verarbeitungszeit, insbesondere der kombinierten Farb- und Silberbleichung, beispielsweise in Kopier- und Aufnahmeautomaten, wünschenswert ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Verarbeitung von belichteten Silberfarbbleichmaterialien bereitzustellen, welches die Herstellung photographischer Bilder innerhalb kürzerer Zeit ermöglicht.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die Anwesenheit gewisser organischer Entwicklersubstanzen in Bleichbädern zu einer Erhöhung der Farb- und Silberbleichung führen kann. Dies steht im Gegensatz zu dem sonst in der Photographie üblichen Grundsatz, Bleichbäder von Entwicklersubstanzen freizuhalten.

Ein Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Verarbeitung von belichteten Silberfarbbleichmaterialien mit den Verfahrensmassnahmen Silberentwicklung, Farb- und Silberbleichung und Fixierung, dadurch gekennzeichnet, dass man für die kombinierte Farb- und Silberbleichung eine Zubereitung verwendet, die (a) eine starke Säure, (b) ein wasserlösliches Jodid, (c) eine wasserlösliche organische Nitroverbindung, (d) ein Oxidationsschutzmittel, (e) einen Bleichkatalysator und (f) eine organische Entwicklersubstanz, Benzotriazol, und/oder ein Benzotriazolderivat enthält.

Die Zubereitung sowie Packungseinheiten zur Durchführung dieses Verfahrens sind weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung.

Die in der erfindungsgemässen Zubereitung für die Farb- und Silberbleichung verwendeten starken Säuren (a) sollen dieser einen pH-Wert von höchstens 2 verleihen. Vorzugsweise kommen Schwefelsäure oder Sulfaminsäure, ferner aber auch andere starke Säuren wie z.B. Phosphorsäure, in Frage.

Das wasserlösliche Jodid (b) ist vorzugsweise Natrium- oder Kaliumjodid.

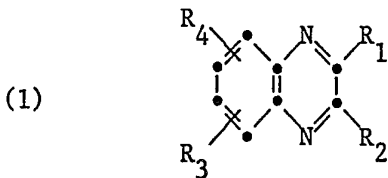
Geeignete wasserlösliche organische Nitroverbindungen (c) sind aromatische Nitroverbindungen, beispielsweise Nitrobenzolsulfonsäuren wie o- oder m-Nitrobenzolsulfon-

säure, 2,4- oder 3,5-Dinitrobenzolsulfonsäure, 2-Chlor-5-Nitrobenzolsulfonsäure, 4-Methyl-3,5-dinitrobenzolsulfonsäure, 3-Chlor-2,5-dinitrobenzolsulfonsäure, 2-Amino-4-nitrobenzolsulfonsäure und 2-Amino-4-nitro-5-methoxybenzolsulfonsäure.

Als Oxidationschutzmittel (d) kommen hauptsächlich Reduktone oder Mercaptoverbindungen in Frage. Geeignete Reduktone sind insbesondere Aci-Reduktone mit einer 3-Carbonyl-endiol(1, 2)-Gruppierung wie Redukton, Triose-reduktion oder vorzugsweise Ascorbinsäure. Bevorzugte Mercaptoverbindungen sind Mercaptocarbonsäuren, insbesondere solche der Formel $\text{HS}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$, worin m 3 oder 4 ist. Die Mercaptoverbindungen können auch in der entsprechenden Thioketo- und/oder Thiolactonform zugegeben werden.

Als Bleichkatalysatoren (c) kommen insbesondere solche aus der Verbindungsklasse der Diazine in Frage. Beispielsweise können Pyrazine oder insbesondere Chinoxaline verwendet werden. Geeignet sind vor allem solche Chinoxaline, die z.B. durch Methyl-, Mehtoxy-, (acylierte) Hydroxymethyl- oder (acylierte) Aminogruppen substituiert sind.

Vorzugsweise verwendet man also Chinoxaline, die der Formel

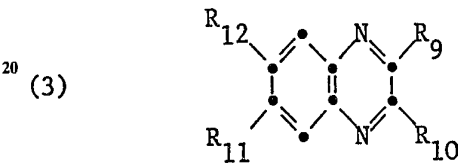
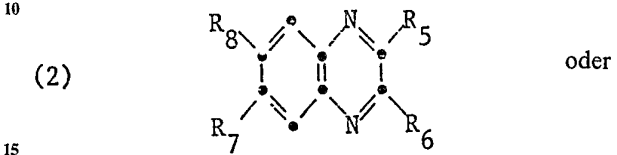


entsprechen, worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoffe, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, ein Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{X}$, worin X Hydroxyl, Halogen, Acyloxy oder

Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, oder Phenyl und R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl, Halogen, Amino, Acylamino oder eine

Sulfonsäuregruppe sind oder zusammen einen Rest der Formel $-\text{O}(\text{CH}_2)_p-\text{O}-$ bilden, worin p 1 oder 2 ist.

Besonders geeignet sind solche Chinoxaline der Formel



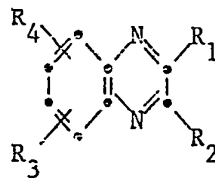
entsprechen, worin R₅ und R₆ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$ oder Phenyl und R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl oder Amino sind und R₉ und R₁₀

Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Amino sind.

Die folgende Tabelle I gibt eine Anzahl besonders wirksamer Bleichkatalysatoren wieder.

Tabelle I

Chinoxaline der Formel (1)

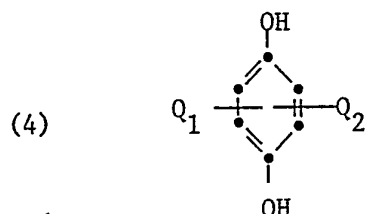


R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
-CH ₃	-CH-CH ₃ OH	-H	-H
-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	6-OCH ₃	7-NH-CO-CH ₃
-CH ₂ O-COCH ₃	-CH ₂ O-COCH ₃	6-OCH ₃	7-NH-CO-CH ₃
-CH ₂ Cl	-CH ₂ Cl	6-OH	-H
-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	6-OCH ₃	7-NH ₂
-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	5-OCH ₃	6-Cl
-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	5-Cl	6-OCH ₃
-CH ₂ O-COCH ₃	-CH ₂ O-COCH ₃	5-OCH ₃	6-OCH ₃
-CH ₂ O-COCH ₃	-CH ₂ O-COCH ₃	5-Cl	6-OCH ₃
-CH ₃	-CH ₃	5,6-O-CH ₂ -O-	
-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	6,7-O-CH ₂ -CH ₂ -O	
-CH ₂ OC ₂ H ₅	-CH ₂ OC ₂ H ₅	6-OCH ₃	-H

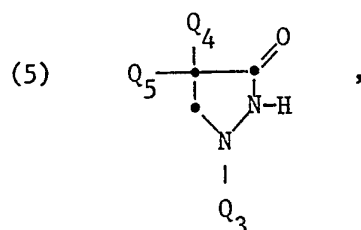
Tabelle 1 (Fortsetzung)

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
-CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ -OCH ₃ -H	-H	-H
-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	5-OCH ₃	-H
-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	6-OCH ₃	-H
-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	6-OCH ₃	7-OCH ₃
-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-H	-H
-CH ₂ O-COCH ₃	-CH ₂ O-COCH ₃	5-OCH ₃	-H
-CH ₂ O-COCH ₃	-CH ₂ O-COCH ₃	6-OCH ₃	-H
-CH ₂ O-COCH ₃	-CH ₂ O-COCH ₃	6-OCH ₃	7-OCH ₃
-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	6-SO ₃ H	-H
-CH ₃	-CH ₃	5-CH ₃ O	8-CH ₃
-CH ₂ O-COCH ₃	-CH ₂ O-COCH ₃	-H	-H
-CH ₃	-CH ₃		6,7-O-CH ₂ -CH ₂ O-
-CH ₂ OH	-CH ₂ OH		6,7-O-CH ₂ O-
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
-CH ₃	-CH ₃	6-Cl	-H
-CH ₃	-CH ₃	5-OH	-H
-CH ₃	-CH ₃	5-OH	8-OH
-CH ₃ O-COCH ₃	-CH ₂ O-COCH ₃		6,7-O-CH ₂ -CH ₂ O-
-CH ₂ O-COCH ₃	-CH ₂ O-COCH ₃		6,7-O-CH ₂ O-
-CH ₃	-CH ₃	6-COOH	-H
-CH ₃	-CH ₃	6-OCH ₃	8-OCH ₃
-CH ₃	-CH ₃	-H	-H
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H
-CH ₃	-CH ₃	6-OCH ₃	-H
-CH ₃	-CH ₃	6-OH	-H
-CH ₃	-CH ₃	6-SO ₃ H	-H

Als Komponente (f) kommen in der Photographie übliche organische Entwicklersubstanzen in Frage, wie z.B. Hydrochinon- und Pyrazolidonderivate. Besonders geeignet sind die Verbindungen der Formeln



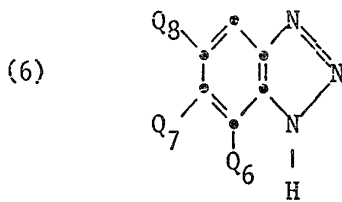
und



worin Q₁ und Q₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl, Methoxy, Äthyl, Äthoxy, Propyl, Butyl, Butoxy oder tert. Butyl, oder Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom sind, Q₃ gegebenenfalls mit Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methyl, Äthyl, Propyl oder Butyl sowie Methoxy oder Äthoxy substituiertes Phenyl ist, und Q₄ und Q₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Hydroxyalkyl mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. (Hydroxy)-Methyl, (Hydroxy)-Äthyl, (Hydroxy)-Propyl oder (Hydroxy)-Butyl, sind. Vorzugsweise ist Q₃ Phenyl, und Q₄ und Q₅ sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Hydroxymethyl.

Besonders gut geeignete Entwicklersubstanzen vom Hydrochinontyp sind neben Hydrochinon 2-Chlorhydrochinon, 2-Methylhydrochinon, 2-Bromhydrochinon, 2,3-Dichlorhydrochinon, 2,3-Dimethylhydrochinon, 2,5-Dimethylhydrochinon, 2,5-Diäthylhydrochinon, 2,5-Dimethoxyhydrochinon, 2,5-Dibromhydrochinon, 2,6-Dimethylhydrochinon, 2-Methyl-5-tert. butylhydrochinon und 2-Methyl-3-chlorhydrochinon.

Als Komponente (f) können auch Benztriazolderivate der Formel



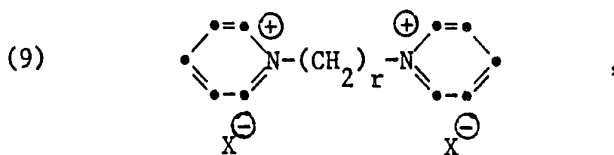
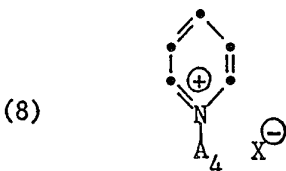
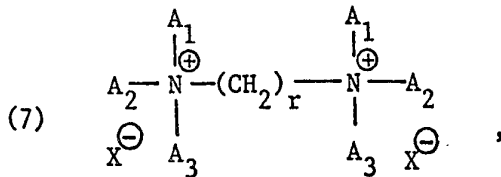
verwendet werden, worin Q₆ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Q₇ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, -SO₃H oder -SO₂NH₂ und Q₈ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen ist.

Vorzugsweise ist in Verbindungen der Formel (6) Q₆ Wasserstoff oder Methyl, Q₇ Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Amidosulfon und Q₈ Wasserstoff, Methyl oder Chlor.

Benztriazol selbst ist besonders gut geeignet wie auch z.B. 4-Methyl- und 5-Methylbenztriazol, 5,6-Dimethylbenztriazol, 5-Methyl-6-Chlorbenztriazol und 5-Sulfobenztriazol.

Die Benztriazolderivate und die genannten organischen Entwicklersubstanzen können auch zusammen als Komponente (f) eingesetzt werden.

Die Zubereitung für die kombinierte Farb- und Silberbleichung kann zusätzlich zu den genannten Komponenten (a) bis (f) ein quaternäres Ammoniumsalz enthalten. Vorzugsweise entspricht dies der Formel



worin A₁, A₂ und A₃ unabhängig voneinander Alkyl mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Äthyl, Propyl oder Butyl sind, A₄ (Hydroxy-) Methyl oder (Hydroxy-) Äthyl, X[⊖] ein Halogenid, vorzugsweise Chlorid oder Bromid, und r 2 bis 12 ist. Besonders geeignet sind die Pyridiniumverbindungen der Formel (8).

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann ein Gemisch mehrerer Bleichkatalysatoren (e), organischer Entwicklersubstanzen und/oder Benztriazolderivate (f) und gegebenenfalls quaternärer Ammoniumverbindungen enthalten. Besonders geeignet sind solche Zubereitungen, die als Komponente (e) Dimethyl- oder Trimethylchinoxalin, als Komponente (f) Hydrochinon und zusätzlich N-Hydroxyäthylpyridiniumchlorid enthalten.

Die organischen Entwicklersubstanzen können auch z.B. in Form von sogenannten Vorläuferverbindungen wie acylierten Hydrochinonen dem Silberfarbbleichbad zugefügt

werden. Solche Vorläuferverbindungen sind z.B. in EP 84290 beschrieben.

Die Mengenverhältnisse der im Bleichbad vorhandenen Komponenten (a), (b), (c), (d), (e) und gegebenenfalls der quaternären Ammoniumverbindung können in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Vorteilhaft ist es, wenn die Bleichbäder zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens (a) eine starke Säure, die einen pH-Wert der Zubereitung von höchstens 2 bewirkt, (b) 2 bis 50 g/l eines wasserlöslichen Jodids, (c) gegebenenfalls 1 bis 30 g/l einer wasserlöslichen organischen Nitroverbindung, (d) 0,5 bis 10 g/l eines Oxydationsschutzmittels, und (e) 0,2 bis 5 g/l eines Bleichkatalysators, (f) 0,1 bis 10 g/l einer organischen Entwicklersubstanz, Benztriazol, und/oder eines Benztriazolderivates und gegebenenfalls 0,1 bis 5 g/l eines quaternären Ammoniumsalzes, enthalten.

Der pH-Wert des Farb- und Silberbleichbades soll kleiner als 2 sein, was durch die bereits erwähnte starke Säure (a) ohne weiteres zu erreichen ist. Die Temperatur des Bleichbades, wie auch der anderen Behandlungsbäder, kann 20 bis 90°C betragen. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, nicht höher als 60°C zu gehen, und z.B. bei 30 bis 40°C zu arbeiten. Es ist aber ein weiterer Vorteil des Verfahrens, dass es bei erhöhter Temperatur, z.B. bei 50°C und darüber, noch gute Bilder mit normalem Farbgleichgewicht liefert. Durch die Temperaturerhöhung lässt sich die Verarbeitung weiter verkürzen, wobei auch unter diesen Bedingungen die Bäder immer noch lange genug stabil bleiben.

Im allgemeinen werden die für die Verarbeitung benötigten Zubereitungen in Form von verdünnten wässrigen Lösungen verwendet. Die Zubereitungen können aber auch in Form eines flüssigen, pasten- oder pulverförmigen Konzentrates hergestellt und wegen ihrer guten Stabilität auch längere Zeit in diesem Zustand gelagert werden. Vorzugsweise verwendet man z.B. zwei flüssige, insbesondere wässrige Konzentrate, wobei eines die Komponenten (a) und (c) und das andere die übrigen Komponenten (b), (d), (e) und (f) sowie gegebenenfalls die quaternäre Ammoniumverbindung enthält. Im letzteren Konzentrat kann zur Verbesserung der Löslichkeit, insbesondere der Komponente (d), ein zusätzliches Lösungsmittel wie Äthyl- oder Propylalkohol, Äthylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther zugesetzt werden.

Durch Zusammengeben und Verdünnen dieser flüssigen, pasten- oder pulverförmigen Konzentrate, welche die Pakungseinheiten der erfindungsgemässen Zubereitungen darstellen, mit Wasser und gegebenenfalls den genannten organischen Lösungsmitteln erhält man die für die Verarbeitung geeigneten verdünnten Zubereitungen.

Zur Silberentwicklung können Bäder üblicher Zusammensetzung verwendet werden, z.B. solche, die als Entwicklersubstanz Hydrochinon und gegebenenfalls zusätzlich noch 1-Phenyl-3-pyrazolidon enthalten. Führt man die Silberentwicklung in Gegenwart von Verbindungen, die als optische Aufheller bekannt sind, durch, so kann indirekt auch eine Beschleunigung der Farb- und Silberbleichung erreicht werden. Solche Verbindungen sind z.B. Heteroaromaten wie Triazine oder Pyrazole, die mit aromatischen Systemen verknüpft sind, Naphthalsäureimide, Diarylpyrazoline, Derivate des Cumarins und Carbostyrils, durch Heterocyclen oder Heteroaromaten und aromatische Systeme substituierte Stilbene und insbesondere durch Cyanursäurederivate substituierte 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäuren.

Das Fixierbad kann in bekannter und üblicher Weise zusammengesetzt sein. Als Fixiermittel ist z.B. Natriumthiosulfat oder vorzugsweise Ammoniumthiosulfat, gegebenenfalls mit Zusätzen von Natriumbisulfid und/oder Natriummetabisulfid geeignet.

Alle Bäder können noch Zusätze wie Härtungsmittel, Netzmittel, optische Aufheller und UV-Schutzmittel enthalten. Zwischen den Verarbeitungsschritten werden vorzugsweise Wässerungen vorgenommen.

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.

Auch hier ist es vorteilhaft, zwischen Bädern verschiedener Wirkung Wasserbäder einzusetzen.

Die Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens liegen darin, dass sowohl die Silber- als auch die Farbbleichung beschleunigt werden, wobei das Verhältnis der Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen erhalten bleibt.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann z.B. bei der Herstellung positiver Farbbilder in Kopier- oder Aufnahmeautomaten oder bei der Schnellverarbeitung anderer Silberfarbbleichmaterialien, wie z.B. für wissenschaftliche Aufzeichnungen, z.B. farbige Schirmbildphotographie, und Industriezwecke, verwendet werden.

Als Silberfarbbleichmaterial kann transparentes, metallisch-reflektierendes, oder vorzugsweise weiss-opakes Material verwendet werden.

Der Träger kann beispielsweise aus gegebenenfalls pig-

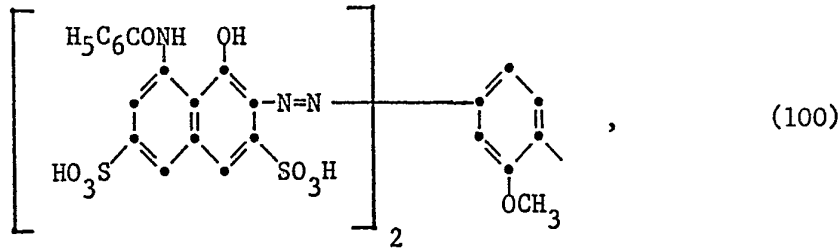
mentiertem Cellulosetriacetat oder Polyester bestehen. Wenn er aus Papierfilz besteht, muss dieser beidseitig lackiert oder mit Polyäthylen beschichtet sein. Auf mindestens einer Seite dieses Trägers befinden sich die lichtempfindlichen Schichten, vorzugsweise in der bekannten Anordnung, d.h. zuun-
 5 zuerst eine rot sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen blaugrünen Azofarbstoff enthält, darüber eine grün sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen purpurnen Azofarbstoff enthält und zuoberst eine
 10 blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen gelben Azofarbstoff enthält. Das Material kann auch Unterschichten, Zwischenschichten, Filterschichten und Schutzschichten enthalten.

Die erfindungsgemäss zu verarbeitenden Silberfarbbleichmaterialien können auch teilweise räumlich getrennte Anordnungen von Silberhalogenid und Farbstoff aufweisen, wie dies z.B. in EP-A-39313 beschrieben ist.

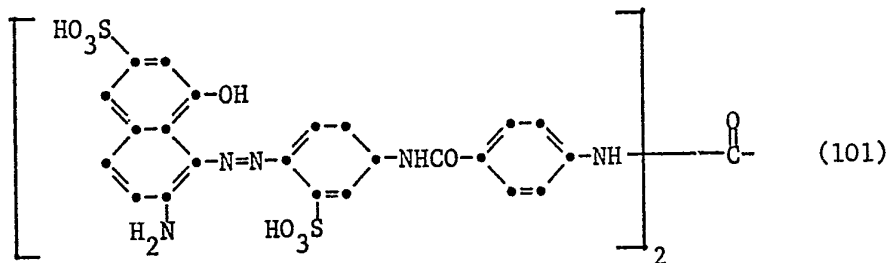
Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken.

Beispiel

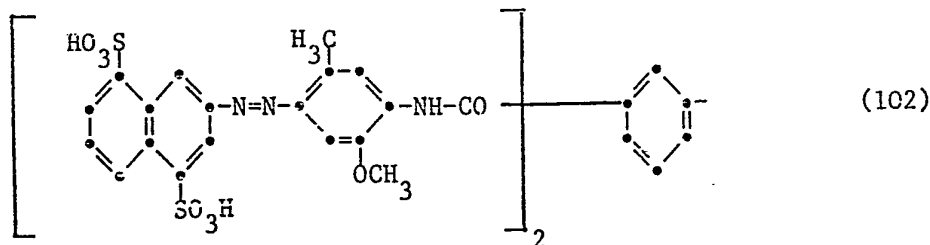
Man stellt ein Silberfarbbleichmaterial her, das auf einem pigmentierten Cellulosetriacetatträger (a) eine Schicht aus einer rotempfindlichen Silberbromidgelatineemulsion mit
 25 einem Cyanfarbstoff der Formel



(b) eine Gelatinezwischenschicht, (c) eine Schicht aus einer grünempfindlichen Silberbromidgelatineemulsion mit einem Magenta-
 30 farbstoff der Formel



(d) eine Gelatinezwischenschicht und (e) eine Schicht aus einer blauempfindlichen Silberbromidgelatineemulsion mit einem Gelb-
 35 farbstoff der Formel



enthält.

Die Remissionsdichte der eingearbeiteten Bildfarbstoffe beträgt 2,0, die Bildfarbstoffschichten enthalten 0,8 g/m² Silber, und die Gesamtdicke des hergestellten photographischen Materials beträgt 15 µm.

Dieses Material wird belichtet und im Tauchverfahren ver-

arbeitet. Es durchläuft dabei die Verarbeitungsstufen Entwicklung (30 Sekunden), Wässerung
 65 (10 Sekunden), Bleichung (vgl. nachfolgende Tabelle 2), Wässerung (10 Sekunden), Fixierung (30 Sekunden) und Schlusswässerung (60 Sekunden), wobei die Temperatur der entsprechenden Verarbeitungsbäder 35°C beträgt.

Die in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführten Bleichzeiten sind jene Zeiten, die notwendig sind, um an belichteten, d.h. weissen Bildstellen, das Material bis zu einer Remissionsdichte von höchstens 0,03 (über Schleier) auszubleichen.

Das Entwicklerbad enthält pro Liter wässriger Lösung 10 g Hydrochinon, 2 g 1-Phenylpyrazolidon, 40 g Natriumsulfat (wasserfrei), 25 g Kaliumcarbonat, 10 g Kaliumhydrogencarbonat, 25 g Kaliumbromid und 0,6 g Benztriazol. Das

Fixierbad enthält pro Liter wässriger Lösung: 220 g Ammoniumthiosulfat, 10 g Natriummetabisulfit und 40 g Natriumsulfit.

Die erfindungsgemässen Bleichbäder Nr. 3 bis 9 in Tabelle 2 sowie die Vergleichsbleichbäder Nr. 1 und 2 enthalten pro Liter wässriger Lösung 50 g konz. Schwefelsäure, 2 g 4-Mercaptobuttersäure, 10 g Kaliumjodid, 7 g m-Nitrobenzolsulfonsäure (Natriumsalz), 2 g Bleichkatalysator sowie die in der Tabelle angegebenen Zusätze.

Tabelle 2

Nr.	Zusätze zum Bleichbad	Bleichkatalysator	Bleichzeit (Sek.)
1 (Vergleich)	-	2,3,6-Trimethylchinoxalin	50
2 (Vergleich zu DE-A 2 716 136)	2 g N-Hydroxyäthylpyridiniumchlorid	2,3,6-Trimethylchinoxalin	40
3	4 g 1-Phenyl-4-methyl-4'-hydroxymethyl-pyrazolidin-3-on	2,3,6-Trimethylchinoxalin	35
4	4 g 1-Phenyl-4-methylpyrazolidin-3-on	2,3,6-Trimethylchinoxalin	35
5	6 g Hydrochinon und 2 g N-Hydroxyäthylpyridiniumchlorid	2,3,6-Trimethylchinoxalin	30
6	6 g Hydrochinon und 2 g N-Hydroxyäthylpyridiniumchlorid	2,3-Dimethylchinoxalin	30
7	6 g Hydrochinon und 2 g N-Hydroxyäthylpyridiniumchlorid	0,7 g 2,3,6-Trimethylchinoxalin und 1,3 g 2,3,6-Trimethyl-7-hydroxychinoxalin	30
8	6 g Benztriazol	2,3,6-Trimethylchinoxalin	38
9	6 g Benztriazol und 4 g Phenylpyrazolidin-3-on	2,3,6-Trimethylchinoxalin	30

Die durch diese Zusätze erzielte Bleichbeschleunigung ist überraschend und übertrifft auch die in DE-A 2 716 136

beschriebene, mit quaternären Ammoniumsalzen erreichte Bleichbeschleunigung.