



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 006 408 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.02.2002 Patentblatt 2002/07

(51) Int Cl.7: **G03C 5/44, G03C 5/395**

(21) Anmeldenummer: **99123138.2**

(22) Anmeldetag: **19.11.1999**

(54) **Bleichbad für fotografisches Schwarz-Weiss-Material**

Bleaching bath for photographic black and white material

Bain de blanchiment pour matériau photographique en noir et blanc

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

(30) Priorität: **01.12.1998 DE 19855330**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.06.2000 Patentblatt 2000/23

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert
2640 Mortsel (BE)**

(72) Erfinder:

- **Kirsten, Nikolaus
51109 Köln (DE)**
- **Wernicke, Ubbo, Dr.
51503 Rösrath (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 5 716 767

EP 1 006 408 B1

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Bleichbad für schwarz-weiß-fotografisches Silberhalogenidmaterial.

[0002] Bei der Verarbeitung von Schwarz-Weiß-Umkehrmaterialien sowie in der Mikrografie und im grafischen Bereich werden zum Bleichen des entwickelten Silbers Bleichbäder verwendet, die als Oxidationsmittel eine stark saure Kaliumdichromatlösung mit etwa 7,5 g $K_2Cr_2O_7/l$ enthalten. Beim Bleichvorgang entsteht ein lösliches Silbersalz, z.B. Silbersulfat (Ag_2SO_4), das aus der fotografischen Schicht ausgewaschen wird.

[0003] Aus ökologischen Gründen ist es notwendig geworden, die Dichromatmenge zu vermindern oder vorzugsweise dichromathaltige Bleichbäder ganz zu vermeiden.

[0004] Substanzen mit ähnlich hohem elektrochemischen Oxidationspotential wie Dichromat, beispielsweise Salze des vierwertigen Cers, des siebenwertigen Mangans, des dreiwertigen Eisens sowie Persulfatlösungen sind ungeeignet, weil sie metallisches Silber selbst bei hoher Konzentration nur langsam oxidieren (Bleichzeiten von mehr als 10 Minuten) oder weil sie, wie im Falle des siebenwertigen Mangans, zwar ausreichend aktiv, in Lösung jedoch so instabil sind, daß sie sich nach kurzer Zeit zersetzen und an den Tankwänden, in den Schläuchen, an allen Geräteteilen und auf den Filmen Braunstein abscheiden.

[0005] Die genannten Oxidationsmittel in Kombination mit bekannten Bleichbeschleunigern z.B. Thioglycerin einzusetzen, führt ebenfalls nicht zum Erfolg, da die Bleichzeiten weiterhin über 10 Minuten liegen. Außerdem erfordert diese Verfahrensweise ein zusätzliches Bad (Vorbad), weil Schwefelverbindungen wie Thioglycerin von den Oxidationsmitteln in einem gemeinsamen Bad sofort oxidiert und damit unwirksam würden.

[0006] Aufgabe der Erfindung war daher die Bereitstellung eines Bleichbades für Schwarz-Weiß-Silberhalogenidmaterialien, das eine Bleichung in angemessener Zeit (<10 Minuten) gestattet, stabil ist und im regenerierten Dauerbetrieb benutzt werden kann. Weiterhin soll das Bleichbad dichromatfrei sein.

[0007] Wie bereits oben erwähnt, besitzen Permanganat-Ionen zwar eine gute Bleichwirkung, zersetzen sich in Lösung jedoch leicht unter der Bildung von Braunstein.

[0008] Versuche, Permanganatlösungen mit Salzen von Metallen der 1. oder 2. Nebengruppe des Periodensystems zu stabilisieren zeigen zwar eine Wirkung; jedoch reicht die erzielte Stabilität der Lösung für den Einsatz in der Praxis nicht aus (US-A-5 716 767).

[0009] Die Stabilisierung von Permanganat-Ionen in Lösung durch handelsübliche Komplexbildner wie Polycarbonensäuren oder Phosphonsäuren in Analogie zu Eisenionen scheitert an der Instabilität der Komplexbildner in Gegenwart von Permanganat-Ionen.

[0010] Neuere Untersuchungen haben nun gezeigt, daß bei der Verwendung von Permanganat-Ionen als Bleichmittel eine hohe Bleichgeschwindigkeit und eine geringe Braunsteinbildung in der Silberhalogenidemulsionsschicht nur bei einem niedrigen pH-Wert möglich ist. Bei niedrigem pH-Wert ist die Haltbarkeit der Bleichlösung unzureichend.

[0011] Es wurde weiterhin beobachtet, daß ein Bleichbad mit Permanganat-Ionen als Bleichmittel bei einem pH-Wert von 1,6 weniger stabil ist, wenn der pH-Wert mit Schwefelsäure eingestellt wird, als wenn er mit Phosphorsäure eingestellt wird. Offenbar stabilisieren die Phosphationen das Bleichbad. Bei höheren Konzentrationen wird jedoch die Bleichwirkung behindert, ohne daß die Haltbarkeit bereits ausreichend wäre.

[0012] In dieser komplexen Situation wurde überraschenderweise gefunden, daß besonders kondensierte Phosphate eine stabilisierende Wirkung auf Permanganatlösungen haben und die Braunsteinbildung deutlich verzögern, ohne daß die Bleichwirkung beeinträchtigt wird.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Bleichbad für fotografische Schwarz-Weiß-Silberhalogenidmaterialien mit einem pH-Wert von 0,4 bis 4 und Permanganat-Ionen als Bleichmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es kondensierte Phosphate enthält.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat das Bleichbad einen pH-Wert von 1 bis 2.

[0015] Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Konzentration der kondensierten Phosphate im Bleichbad die 2- bis 10-fache Menge des Gewichtes der eingesetzten Permanganatmenge beträgt.

[0016] Daher enthält das Bleichbad in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung 0,5 bis 10 g/l Permanganat und 1 bis 100 g/l kondensierte Phosphate. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Bleichbad 1 bis 4 g/l Permanganat und 5 bis 30 g/l kondensierte Phosphate.

[0017] Weiterhin ist es bevorzugt, wenn der pH-Wert eines solchen Bleichbades mit Schwefelsäure oder Hydrogensulfat eingestellt wird.

[0018] Unter kondensierten Phosphaten versteht man eine Gruppe von - aufgrund ihrer Herstellung auch Schmelz- oder Glühphosphate genannten - Phosphaten, die sich von sauren Salzen der Orthophosphorsäure durch Kondensation ableiten lassen. Kondensierte Phosphate oder Polyphosphate enthalten mehr als ein Phosphoratom pro Molekül.

[0019] Die kondensierten Phosphate lassen sich in die ringförmigen Metaphosphate $M_n^I(PO_3)_n$ und die kettenförmigen Polyphosphate $M_{n+2}^I P_n O_{3n+1}$ bzw. $M_n^I H_2 P_n O_{3n+1}$ einteilen (M^I = einwertiges Metall oder Ammonium, $n = 3, 4, 5$ usw.). Sie bestehen aus PO_4 -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffatome verknüpft sind.

[0020] Die Herstellung der kondensierten Phosphate ist bekannt und z.B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen

EP 1 006 408 B1

Chemie, 4. Auflage (1979), Band 18, Seite 328 beschrieben. Von besonderer technischer Bedeutung ist die thermische Dehydratisierung von Natriumdihydrogenphosphat. Man erhält in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen verschiedene Polyphosphate.

[0021] Beispiele für mittel- bis hochmolekulare Polyphosphate sind das Grahamsche Salz, das Maddrellsche Salz und das Kurrolsche Salz.

[0022] Als besonders vorteilhaft für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Bleichbad hat sich ein Gemisch aus hochmolekularen, kettenförmigen Polyphosphaten mit einem geringen Anteil (ca. 5 bis 10 Gew.-%) an Metaphosphat erwiesen. Solche Gemische sind auch als Calgon® (Marke der Firma Benckiser GmbH) oder in den USA unter der Bezeichnung Hexametaphosphat bekannt.

[0023] In der Praxis hat es sich bewährt, das Bleichbad bzw. den Regenerator aus wenigstens zwei Konzentraten anzusetzen. Konzentrat A enthält Permanganat-Ionen und kondensierte Phosphate und ist auf einen pH-Wert ≥ 6 eingestellt. Konzentrat B enthält Schwefelsäure oder Hydrogensulfat in einer Menge, um den pH-Wert des Bleichbades auf 0,4 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2, einzustellen.

[0024] Als Bleichmittel wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung Kaliumpermanganat verwendet.

[0025] Ein Beispiel für ein besonders bevorzugtes Bleichbad ist nachfolgend angegeben:

Wasser	700 ml
M 19 (Natriumkaliumhexametaphosphat)	20 g
Kaliumpermanganat	2 g
Schwefelsäure (20 Gew.-%)	27 ml
auffüllen mit Wasser auf 1000 ml (pH = 1,4)	

Beispiele

[0026] Ein handelsüblicher Schwarz-Weiß-Film, z.B. Agfapan APX-100 wurde mit einem Graustufenkeil belichtet, bei 20°C 8 Minuten in einem handelsüblichen Schwarz-Weiß-Entwickler (z.B. Refinal) entwickelt, fixiert, gewässert und getrocknet.

[0027] So hergestellte Graustufenkeile wurden anschließend mit Bleichbädern verschiedener Zusammensetzung behandelt und die Zeit bestimmt, die erforderlich ist, um das metallische Silber des Graustufenkeils komplett zu bleichen, d.h. bis nur noch die klare Unterlage des Films sichtbar war (Versuchsreihe C).

[0028] Bei dem Bleichprozess wurden die Parameter wie Temperatur und Agitation konstant gehalten. Der pH-Wert wurde jeweils eingestellt und die nachfolgend angegebenen Konzentrationen an Wirkstoffen vorgegeben.

[0029] Weiterhin wurde die Stabilität der Tanklösungen untersucht (Versuchsreihe A). Dazu wurden die Lösungen in PE-Flaschen gefüllt und über einen Zeitraum von 42 Tagen bei Raumtemperatur gelagert. Je nach Grad der Stabilisierung des Permanganats bildet sich mehr oder weniger Braunstein an den Flaschenwänden. Die Stärke der Ablagerungen dient somit als Maß für die Stabilität der Tanklösungen.

[0030] Zusätzlich wurde auch noch die Braunsteinbildung während des Bleichvorgangs überprüft (Versuchsreihe B). Gleichzeitig zur Oxidation des Bildsilbers bildet sich Braunstein in der Filmschicht. Die Stärke der Braunsteinbildung ist ebenfalls vom Grad der Stabilisierung des Permanganats abhängig.

[0031] Bei allen Versuchen wurde im Bleichbad eine Kaliumpermanganat-Konzentration von 2 g/l eingestellt.

Tabelle

Versuchsreihe		A Braunsteinbildung → Flaschenwand	B Braunsteinbildung → Schicht	C Bleichzeit
pH-Reihe H ₂ SO ₄				
1a	pH= 1,0	■ ■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	1'30"
1b	pH= 2,0	■ ■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■ ■	2'00"
1c	pH= 3,0	■ ■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■ ■	4'50"
pH-Reihe H ₃ PO ₄				
2a	pH= 1,0	■ ■ ■ ■ ■	■ ■ ■	2'10"
2b	pH= 2,0	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■ ■	3'10"

EP 1 006 408 B1

Tabelle (fortgesetzt)

	Versuchsreihe	A Braunsteinbildung → Flaschenwand	B Braunsteinbildung → Schicht	C Bleichzeit	
5	pH-Reihe H ₃ PO ₄				
	2c	pH= 3,0	■ ■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■ ■	Über 5'00"
10	KH ₂ PO ₄ -Reihe mit pH= 1,6 (H ₂ SO ₄)				
	3a	5 g/l	■ ■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	1'40"
	3b	10 g/l	■ ■ ■	■ ■ ■	1'50"
	3c	20 g/l	■ ■ ■	■ ■ ■	2'10"
15	3d	40 g/l	■ ■	■ ■	2'30"
20	pH-Reihe H ₂ SO ₄ mit c(KH ₂ PO ₄)= 20 g/l				
	4a	pH= 1,0	■ ■ ■ ■ ■	■ ■	2'10"
	4b	pH= 1,6	■ ■ ■	■ ■ ■	2'10"
	4c	pH= 2,0	■ ■	■ ■ ■ ■	2'20"
25	4d	pH= 4,0	■	■ ■ ■ ■ ■	über 5'00"
30	M19-Reihe (Erfindung) mit pH= 1,6 (H ₂ SO ₄)				
	5a	5 g/l	■ ■	■ ■ ■	1'40"
	5b	10 g/l	■	■ ■	2'00"
	5c	20 g/l	-	■	2'10"
35	Legende: <u>Stärke der Braunsteinbildung</u>				
	- keine				
	■ minimal				
	■ ■ leicht				
	■ ■ ■ deutlich				
	■ ■ ■ ■ stark				
40	■ ■ ■ ■ ■ sehr stark				

Patentansprüche

- 45 1. Bleichbad für fotografische Schwarz-Weiß-Silberhalogenidmaterialien mit einem pH-Wert von 0,4 bis 4 und Permanganat-Ionen als Bleichmittel, **dadurch gekennzeichnet, daß** es kondensierte Phosphate enthält.
2. Bleichbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 1 bis 4 g/l Permanganat und 5 bis 30 g/l kondensierte Phosphate enthält.
- 50 3. Bleichbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als Bleichmittel Kaliumpermanganat enthält.
- 55 4. Bleichbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als kondensierte Phosphate ein Gemisch aus hochmolekularen, kettenförmigen Polyphosphaten mit einem geringen Anteil (ca. 5 bis 10 Gew.-%) an Metaphosphat enthält.

Claims

- 5
1. Bleaching bath for photographic black-&-white silver halide materials having a pH of from 0.4 to 4 and containing permanganate ions as bleaching agent, **characterized in that** it contains condensed phosphates.
 2. Bleaching bath according to Claim 1, **characterized in that** it contains from 1 to 4 g/l of permanganate and from 5 to 30 g/l of condensed phosphates.
 - 10 3. Bleaching bath according to Claim 1, **characterized in that** it contains potassium permanganate as bleaching agent.
 4. Bleaching bath according to Claim 1, **characterized in that** it contains a mixture of high-molecular-weight, chain-form polyphosphates having a low content (from about 5 to 10% by weight) of metaphosphate as condensed phosphates.
- 15

Revendications

- 20
1. Bain de blanchiment pour des matériaux photographiques noir et blanc à l'halogénure d'argent, possédant une valeur de pH de 0,4 à 4 et des ions permanganate à titre d'agent de blanchiment, **caractérisé en ce qu'il** contient des phosphates condensés.
 2. Bain de blanchiment selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient du permanganate à concurrence de 1 à 4 g/l et des phosphates condensés à concurrence de 5 à 30 g/l.
 - 25 3. Bain de blanchiment selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient du permanganate de potassium à titre d'agent de blanchiment.
 4. Bain de blanchiment selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient, à titre de phosphates condensés, un mélange de polyphosphates linéaires à poids moléculaire élevé, avec une fraction minimale (d'environ 5 à 10 % en poids) de métaphosphate.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55