(19) **Bundesrepublik Deutschland**
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 695 30 365 T2** 2004.03.04

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 726 491 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 30 365.1**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 101 822.5**
(96) Europäischer Anmeldetag: **10.02.1995**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.08.1996**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **16.04.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.03.2004**

(51) Int Cl.[7]: **G03C 5/38**

(73) Patentinhaber:
**Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US**

(74) Vertreter:
**WAGNER & GEYER Partnerschaft Patent- und Rechtsanwälte, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**DE, FR, GB, IT**

(72) Erfinder:
**Faranda, Filippo, I-17016 Ferrania (Savona), IT;**
**Moizo, Elda, I-17016 Ferrania (Savona), IT;**
**Marchesano, Carlo, I-1706 Ferrania (Savona), IT**

(54) Bezeichnung: **Fotografische Fixiermittel-Komposition mit verminderter Schwefeldioxid-Emission**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf fotografische Fixiermittel-Kompositionen und insbesondere auf fotografische Fixiermittel-Kompositionen mit verminderter Schwefeldioxid-Emission.

[0002] Bei der Verarbeitung fotografischer Filme, insbesondere von Schwarzweißfilmen, ist es sehr vorteilhaft, die Verarbeitung in sehr kurzer Zeit abzuschließen. Um diese Aufgabe zu lösen, ist es üblich, solche Filme in Rollentransport-Maschinen zu verarbeiten und die Verarbeitung ohne einen Waschschritt zwischen Entwicklungs- und Fixierschritt auszuführen. Diese Verarbeitungsmethode wird zum Beispiel in US-A-3,545,971 beschrieben. Um den Einsatz einer Rollentransport-Maschine zu vereinfachen, enthalten sowohl der Entwickler als auch das Fixiermittel typischerweise ein Härtungsmittel, wobei das Härtungsmittel in dem Entwickler gewöhnlich ein Aldehyd und in dem Fixiermittel ein Aluminiumsalz ist. Borsäure wird oft in das in dem erwähnten Verfahren verwendete Fixiermittel inkorporiert, um die Bildung von Schlamm zu verhindern, der aus der Fällung von Aluminiumhydroxid resultiert, wenn das Fixiermittel durch Einschleppen von Entwickler kontaminiert wurde. Solch ein Einsatz von Borsäure wird zum Beispiel in US-A-4,046,570 beschrieben.

[0003] Um zusätzlich das Ziel einer sehr kurzen Gesamtverarbeitungszeit zu fördern, ist es vorteilhaft, Ammoniumthiosulfat als Fixiermittel zu verwenden, weil es schneller wirkt als alternative Fixiermittel wie beispielsweise Natriumthiosulfat, wie in GB-A-1,290,026 beschrieben wird. Zusätzlich enthält das Fixiermittel ein Sulfitsalz, um das Thiosulfat gegen eine zeit- und temperaturbedingte Zersetzung zu stabilisieren. Deshalb ist ein besonders erwünschtes Fixiermittel eines, das Ammoniumthiosulfat und ein Sulfitsalz enthält. Der pH-Wert dieser Fixierbäder liegt normalerweise bei 4,00–4,30, weil bei einem höheren pH-Wert, insbesondere oberhalb von 5,00, $Al(OH)_3$ ausfällt. Auf der anderen Seite bewirken niedrigere pH-Werte eine starke Freisetzung von Schwefeldioxid, das die Umwelt gefährdet. Verschiedene Lösungen des Problems der Verminderung der Schwefeldioxid-Freisetzung sind in der Fachwelt mitgeteilt worden.

[0004] Research Disclosure Nr. 15407, Februar 1977, beschreibt eine Methode zur Verminderung der Freisetzung von Schwefeldioxid aus fotografischen Fixierbädern durch Zugabe einer angemessenen Menge eines Sulfit komplexierenden Mittels bei der Herstellung der gebrauchsfertigen Lösung. Das belässt die Sulfitkonzentration im Fixiermittelkonzentrat auf dem anerkannten hohen Niveau, das nötig ist, um das Thiosulfat zu stabilisieren, aber bei Verdünnung vermindert das Komplexierungsmittel den Sulfatgehalt auf ein Niveau, das ausreichend niedrig ist, um die Freisetzung von Schwefeldioxid zu minimieren. Das Sulfit komplexierende Mittel kann ein Aldehyd sein, z. B. Glutaraldehyd, ein Keton, z. B. Aceton oder jede Verbindung, die einen relativ stabilen Sulfitkomplex in wässriger Lösung im pH-Bereich von 3 bis 6 bildet.

[0005] Die Japanische Patentanmeldung Nr. 05-119,445 beschreibt ein Fixiermittel für fotografische Materialien, das spezifizierte Mengen an Ammoniumthiosulfat und Natriumthiosulfat enthält, die während der Verarbeitung nicht toxische Gase entwickeln.

[0006] Die Japanische Patentanmeldung Nr. 04-019,739 beschreibt ein festes Fixiermittel für fotografische Silberhalogenid-Materialien, das Thiosulfat und Sulfit enthält und mindestens eine der Säuren Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Phenylessigsäure, um die Bildung von gasförmigem Schwefeldioxid zu verhindern.

[0007] US-A-5,298,382 beschreibt ein Fixiermittelkonzentrat, das ein Thiosulfat als Fixiermittel, Sulfit und ein wasserlösliches Aluminiumsalz enthält. Das konzentrierte Fixiermittel wird dann mit Wasser zur gebrauchsfertigen Fixiermittel-Lösung verdünnt, die eine minimierte Menge an Ammoniumthiosulfat und an Natriumthiosulfat enthält, wodurch die Bildung von gasförmiger schwefliger Säure und gasförmigem Ammoniak verhindert wird.

[0008] In einigen Fällen ist die Geruchsbelästigung durch die Freisetzung von Schwefeldioxid durch die Zugabe spezieller Verbindungen zu dem Fixiermittel vermindert worden, ohne dass die Schwefeldioxid-Freisetzung selbst reduziert wird. In der Tat beschreibt die Japanische Patentanmeldung Nr. 05-313,320 eine Fixierflüssigkeit, die im konzentrierten Zustand Thiosulfat enthält und erst vor Gebrauch verdünnt wird, um Geruchsbelästigungen zu vermeiden. Zusätzlich ist eine Fixiermittel, Stabilisator, Härtungsmittel und Säuren wie Bernsteinsäure oder Maleinsäure umfassende Fixiermittel-Komposition in der Japanischen Patentanmeldung Nr. 05-127,323 mitgeteilt worden.

[0009] Es wäre von Nutzen, über eine fotografische Fixiermittel-Komposition mit verminderter Schwefeldioxid-Emission zu verfügen.

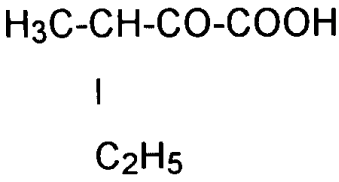
[0010] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf den Einsatz einer α-Ketocarbonsäure in einer fotografischen Fixiermittel-Komposition, die ein Silberhalogenid-Lösungsmittel, eine Sulfit-Ionenquelle und eine α-Ketocarbonsäure-Verbindung enthält, um Schwefeldioxid-Emissionen aus der Fixiermittel-Komposition zu vermindern.

[0011] Die in der fotografischen Fixiermittel-Komposition enthaltene α-Ketocarbonsäure, die sich für die vorliegende Erfindung eignet, wird durch die folgende Formel (1) wiedergegeben:

R-CO-COOH (1)

in der R ein Wasserstoff-Atom oder eine COOH-Gruppe, eine aliphatische Gruppe, eine aromatische Gruppe oder eine heterocyclische Gruppe darstellt.

[0012] Geeignete organische Gruppen in der obenstehenden Formel sind dem Fachmann bekannt und können auf der Grundlage verschiedener gemeinsamer Kriterien ausgewählt werden. Zum Beispiel sollten sie hinsichtlich Größe und Art vernünftig sein. R sollte für die Eigenschaften der α-Ketocarbonsäure-Verbindungen wie beispielsweise ihre Löslichkeit in der fotografischen Fixiermittel-Komposition von Nutzen sein. Jede Gruppe R hat vorzugsweise eine Anzahl an Kohlenstoff-Atomen, die nicht höher als 12 ist. Die aliphatische Gruppe schließt geradkettige und verzweigtkettige Alkyl-Gruppen, Cycloalkyl-Gruppen, Alkenyl-Gruppen und Alkinyl-Gruppen ein. Die geradkettigen oder verzweigtkettigen aliphatischen Gruppen (einschließlich der Alkyl-, Alkenyl- und Alkinyl-Gruppen) enthalten vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoff-Atome (z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Allyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Octyl-Gruppen), und mehr Gruppen enthalten vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoff-Atome. Die Cycloalkyl-Gruppen enthalten vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoff-Atome; bevorzugte Beispiele schließen Cyclopropyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Adamantyl-Gruppen ein. Die aromatischen Gruppen enthalten vorzugsweise 6 bis 10 Ringkohlenstoff-Atome (z. B. Phenyl-Gruppen, Naphthyl-Gruppen). Typische Beispiele für α-Ketocarbonsäure-Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung schließen HOC-COOH (Glyoxylsäure), HOOC-CO-COOH (Mesoxalsäure), $CH_3$-CO-COOH (Brenztraubensäure), HOOC-CO-$CH_2$-CO-COOH (Oxalessigsäure), $C_2H_5$-CO-COOH (2-Ketobuttersäure), HOOC-$CH_2$-$CH_2$-CO-COOH (2-Ketoglutarsäure), $C_6H_5$-$CH_2$-CO-COOH (Phenylbrenztraubensäure) und



(α-Keto-β-methylvaleriansäure) ein.

[0013] Wenn der Term "Gruppe" oder "Kern" in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, schließen die beschriebenen chemischen Materialien die Basis-Gruppe oder den Basis-Kern und diese Gruppe oder Kern mit konventionellen Substituenten ein. Wenn der Term "Molekülteil" zur Beschreibung einer chemischen Verbindung oder eines Substituenten verwendet wird, soll nur ein unsubstituierter chemischer Stoff eingeschlossen sein. Zum Beispiel schließt "Alkyl-Gruppe" nicht nur solche Alkyl-Gruppen wie Methyl-, Ethyl-, Octyl-, Stearyl-Gruppen usw. ein, sondern auch solche Molekülteile, die Substituenten-Gruppen wie Halogen-, Cyan-, Hydroxo-, Nitro-, Amino-, Carboxylat-Gruppen usw. aufweisen. Andererseits schließt "Alkyl-Einheit" oder "Alkyl" nur Methyl-, Ethyl-, Octyl-, Stearyl-, Cyclohexyl-Gruppen usw ein.

[0014] Die Menge an α-Ketocarbonsäure-Verbindungen liegt während des Gebrauchs im allgemeinen im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 50 Gramm pro Liter, vorzugsweise von etwa 1 bis etwa 20 Gramm pro Liter in der Fixiermittel-Lösung.

[0015] α-Ketocarbonsäure-Verbindungen können vorteilhaft durch Oxidation von α-Hydroxysäuren oder Methylketon unter milden Bedingungen erhalten werden. Diese und andere Methoden zur Darstellung von α-Ketocarbonsäure-Verbindungen werden zum Beispiel von V. Migrdichian, Organic Synthesis, Reinhold Publ., 1956, Seite 267, beschrieben.

[0016] Die sich für die vorliegende Erfindung eignende fotografische Fixiermittel-Komposition umfasst als Silberhalogenid-Lösungsmittel ein Thiosulfat oder Thiocyanat, wobei ein Thiosulfat, z. B. Ammoniumthiosulfat, Natriumthiosulfat, Kaliumthiosulfat und so weiter, wie in US-A-3,582,322 beschrieben, bevorzugt wird. Die Menge an Silberhalogenid-Lösungsmittel in der Fixiermittel-Lösung liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 2,5 mol pro Liter.

[0017] Um die Lagerstabilität der Fixiermittel-Komposition zu erhöhen, umfasst das Fixiermittel eine Quelle für Sulfit-Ionen wie beispielsweise Sulfit- oder Bisulfitsalze. Zum Beispiel können Natrium- oder Kaliumsulfit, Natrium- oder Kaliumbisulfit, Natrium- oder Kaliummetabisulfit eingesetzt werden. Die Konzentration dieser Sulfit-Ionen-quelle beträgt mindestens 0,1 mol pro Liter.

[0018] Ein Aluminiumsalz-Härtungsmittel kann in der sich für die vorliegende Erfindung eignenden fotografischen Fixiermittel-Komposition enthalten sein; es ist von der Art der im allgemeinen in sauren Härter-Fixiermitteln eingesetzten Verbindungen, die lösliche Aluminiumsalze oder Komplexe wie Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat und Kali- oder Ammoniumalaun einschließen. Die Menge an Aluminiumsalz-Härtungsmittel hängt von dem angestrebten Härtungseffekt ab, der seinerseits von dem speziellen zu verarbeitenden fotografischen Element und Vorhärtungsstufen abhängt, z. B. die mögliche Entwicklung mit Hilfe einer Entwicklerlösung, die Härtungsmittel, z. B. Dialdehyd-Härter wie Glutaraldehyd oder sein Bisulfit-Additionsprodukt enthält. Im allgemeinen beträgt die Menge an Aluminiumsalz-Härtungsmittel in dem Fixiermittel mindestens 0,01 mol pro Liter und vorzugsweise zwischen etwa 0,02 mol und etwa 0,2 mol pro Liter.

[0019] Maskierungsmittel können in der sich für die vorliegende Erfindung eignenden fotografischen Fixiermittel-Komposition enthalten sein. Geeignete Maskierungsmittel sind Aminopolycarbonsäure-Verbindungen (z. B. Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DT-

PA), Diaminopropanoltetraessigsäure (DPTA) und Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetrapropionsäure (EDTP)), Polyphosphonsäure-Verbindungen (z. B. Dialkylaminomethandiphosphonsäure), α-Hydroxycarbonsäure-Verbindungen (z. B. Milchsäure), Dicarbonsäure-Verbindungen (z. B. Oxalsäure und Malonsäure) und so weiter. Die Mengen des Maskierungsmittels hängen von der Menge an Aluminiumsalz-Härtungsmittel ab, die in der sich für die vorliegende Erfindung eignenden Fixiermittel-Komposition vorliegt. In der Praxis werden mindestens 0,05 mol, vorzugsweise mindestens 0,10 mol, Maskierungsmittel pro 10 mol Aluminiumsalz-Härtungsmittel benötigt.

[0020] Puffer sind in der sich für die vorliegende Erfindung eignenden fotografischen Fixiermittel-Komposition enthalten, zum Beispiel Natriumacetat, Natriumcitrat und Ammoniumacetat. Die in der Fixiermittel-Komposition enthaltene Menge an Ammonium-Ionen beträgt mindestens etwa 0,20 mol/l, vorzugsweise mindestens 0,30 mol/l.

[0021] Die Fixiermittel-Komposition kann außerdem die üblichen Ingredientien enthalten, z. B. anorganische oder organische Säuren zur Erzielung der erforderlichen Acidität, die im allgemeinen im Bereich von etwa 3,50 bis etwa 7,00, vorzugsweise bei etwa 4,20 bis etwa 6,00 liegt, z. B. Schwefelsäure, Essigsäure und Citronensäure, ein Borgt (z. B. Borax), Benetzungsmittel und so weiter.

[0022] Die sich für die vorliegende Erfindung eignende Fixiermittel-Komposition kann gewöhnlich als gebrauchsfertige Komposition oder als einzelnes Flüssigkeitskonzentrat hergestellt werden, das dann mit Hilfe eines Mischers in automatischen Verarbeitungsmaschinen mit Wasser zu einer gebrauchsfertigen Lösung verdünnt wird. Eine Methode zur Herstellung einer konzentrierten alkalischen fotografischen Komposition in Form einer Einzelpackung mit Konzentrat, das mit Wasser zu einer gebrauchsfertigen Lösung verdünnt wird, wird zum Beispiel in US-A-4,987,060 gezeigt.

[0023] Das Verfahren zur Verarbeitung eines belichteten fotografischen Silberhalogenid-Elements umfasst die Schritte der Entwicklung mit Hilfe einer wässrigen alkalischen, eine Entwicklersubstanz für Silberhalogenid enthaltenden Entwicklerlösung und der Behandlung des entwickelten Elements mit einer oben beschriebenen Fixiermittel-Komposition.

[0024] Die in der wässrigen alkalischen Entwicklerlösung eingesetzten Entwicklersubstanzen sind bekannt und werden in großem Umfang in fotografischen Verarbeitungsverfahren eingesetzt. Sich eignende Entwicklersubstanzen werden aus der Klasse der Verbindungen Ascorbinsäure, Reduktinsäure und Dihydroxybenzol-Verbindungen ausgewählt. Unter den Dihydroxybenzol-Verbindungen ist Hydrochinon der bevorzugte Entwickler. Andere sich eignende Dihydroxybenzol-Entwickler umfassen Chlorhydrochinon, Bromhydrochinon, Isopropylhydrochinon, Tolylhydrochinon, Methylhydrochinon, 2,3-Dichlorhydrochinon, 2,5-Dimethylhydrochinon, 2,3-Dibromhydrochinon, 1,4-Dihydroxy-2-acetophenon-2,5-dimethylhydrochinon, 2,5-Diethylhydrochinon, 2,5-di-p-Phenethylhydrochinon, 2,5-Dibenzoylhydrochinon, 2,5-Diacetaminohydrochinon.

[0025] Die wässrige alkalische Entwicklerlösung umfasst auch Entwicklungshilfsmittel, die einen superadditiven Effekt aufweisen, wie in Mason, "Photographic Processing Chemistry", Focal Press, London, 1975, beschrieben.

[0026] Die bevorzugten superadditiven Entwicklungshilfsmittel sind solche, die in US-A-5,236,816 beschrieben werden; besonders gut geeignet sind Entwicklungshilfsmittel wie Aminophenol und substituiertes Aminophenol (z. B. N-Methyl-p-aminophenol, auch bekannt als Metol und 2,4-Diaminophenol) und Pyrazolidone (z. B. 1-Phenyl-3-pyrazolidon, auch bekannt als Phenidon) und substituierte Pyrazolidone (z. B. 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolidon, 1-Phenyl--4-methyl-4-hydroxymethyl-3-pyrazolidon, auch bekannt als Dimezone S, und 1-Phenyl-4,4'-dimethyl-3-pyrazolidon, auch bekannt als Dimezone).

[0027] Die wässrige alkalische fotografische Entwicklerlösung enthält ein Sulfit-Konservierungsmittel in Konzentrationen, die ausreichen, die Entwickler vor Luftoxidation zu schützen und auf diese Weise gute Stabilität zu erreichen. Geeignete Sulfit-Konservierungsmittel schließen Sulfite, Bisulfite, Metabisulfite und Carbonyl-Bisulfitaddukte ein. Typische Beispiele für Sulfit-Konservierungsmittel schließen Natriumsulfit, Kaliumsulfit, Lithiumsulfit, Ammoniumsulfit, Natriumbisulfit, Kaliummetabisulfit, Natriumformaldehyd-Bisulfitsalz ein. Auch Ascorbinsäure ist als Mittel zum Schutz vor Luftoxidation des in dem Bad verwendeten Entwicklers bekannt.

[0028] Typischerweise wird der Dihydroxybenzol-Entwickler in einer Menge von 0,040 bis 0,70 mol pro Liter, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,08 bis etwa 0,40 mol pro Liter eingesetzt; der 3-Pyrazolidon-Entwickler in einer Menge von 0,001 bis 0,05 mol pro Liter, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 0,01 mol pro Liter; das Sulfit-Konservierungsmittel in einer Menge von 0,03 bis 1,0 mol pro Liter, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,10 bis 0,70 mol pro Liter.

[0029] Der Einsatz eines organischen Antischleiermittels für die Minimierung der Schleierbildung in dem verarbeiteten Element wird bevorzugt. Bevorzugte organische Antischleiermittel für den speziellen Einsatz in den Entwicklerlösungen sind Benztriazol und/oder ein Benzimidazol-Antischleiermittel, dessen vorteilhafte Wirkung hinsichtlich der Steigerung des Kontrasts unter Beweis gestellt wurde. Mengen, die sich für die Zugabe zu Emulsionen eignen, können von 1 bis 100 Milligramm pro 100 Gramm Emulsion variieren und von 0,01 bis 5 Gramm pro Liter, wenn sie, wie bevorzugt, dem Entwicklerbad beigefügt werden.

[0030] Zusätzlich zu den essentiellen Komponenten, die oben spezifiziert wurden, können die Entwicklerlö-

sungen wahlweise jedes Additiv aus einer großen Reihe von Additiven enthalten, die sich für fotografische Entwicklerlösungen eignen. Zum Beispiel können sie Lösungsmittel, Puffer, Maskierungsmittel, Entwicklungsbeschleuniger, Antiquellmittel für Emulsionsschichten und so weiter enthalten.

[0031] Geeignete Fixiermittel-Kompositionen für die vorliegende Erfindung eignen sich für ein Verfahren zur Verarbeitung eines fotografischen Silberhalogenid-Elements, das allgemein in der Schwarzweißfotografie, im grafischen Gewerbe, in der Röntgentechnik, in Fotoabzügen, Mikrofilmen, Farbumkehrverfahren (d.h. in dem Schwarzweiß-Entwicklungsschritt eines Farbumkehrverfahrens) und so weiter eingesetzt werden kann, wie zum Beispiel in den EP-Patentanmeldungen 632,323; 622,670; 618, 490; 595,089; 591,747 und 581,065 beschrieben.

[0032] Die folgenden Beispiele illustrieren die vorliegende Erfindung.

[0033] Falls nicht anders angegeben, beziehen sich in den Beispielen die Prozentangaben auf Gewichtsmengen, und bei den Lösungen handelt es sich um wässrige Lösungen.

BEISPIEL 1

[0034] Eine gebrauchsfertige Fixiermittel-Komposition (Probe 1) wurde in der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| | | |
|---|---|---|
| Mit Wasser auffüllen auf | l | 1 |
| Ammoniumthiosulfat | g | 145,2 |
| Natriumsulfit | g | 8,125 |
| Borsäure | g | 7 |
| Ammonium 25 % Lösg. | g | 17 |
| Essigsäure | g | 22,5 |
| pH | | 5,15 |

[0035] Probe 2 wurde, unter Zugabe von 5 g Glyoxylsäure in 50%er Lösung wie Probe 1 hergestellt. KOH 35 % wurde anschließend zugefügt, um einen pH-Wert von 5,15 wie in Probe 1 zu erreichen.

[0036] Probe 3 wurde, unter Zugabe von 2,5 g Brenztraubensäure wie Probe 1 hergestellt. KOH 35 % wurde anschließend zugefügt, um einen pH-Wert von 5,15 wie in Probe 1 zu erreichen.

[0037] Eine gebrauchsfertige Fixiermittel-Komposition (Probe 4) wurde in der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| | | |
|---|---|---|
| Mit Wasser auffüllen auf | l | 1 |
| Ammoniumthiosulfat | g | 145,2 |
| Natriumsulfit | g | 8,125 |
| Borsäure | g | 7 |
| Ammoniumacetat | g | 19,24 |
| Essigsäure | g | 7,52 |
| Aluminiumsulfat | g | 8,9 |
| Schwefelsäure | g | 3,58 |
| pH | | 4,30 |

[0038] Probe 5 wurde unter Zugabe von 5 g Glyoxylsäure in 50%er Lösung wie Probe 4 hergestellt. KOH 35 % wurde anschließend zugefügt, um einen pH-Wert von 4,30 wie in Probe 4 zu erreichen.

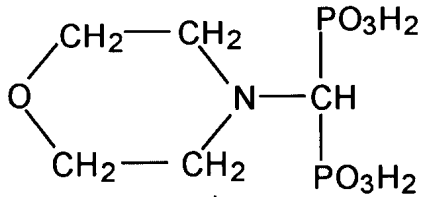
[0039] Probe 6 wurde unter Zugabe von 2,5 g Brenztraubensäure wie Probe 4 hergestellt. KOH 35 % wurde anschließend zugefügt, um einen pH-Wert von 4,30 wie in Probe 4 zu erreichen.

[0040] Eine gebrauchsfertige Fixiermittel-Komposition (Probe 7) wurde in der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| | | |
|---|---|---|
| Mit Wasser auffüllen auf | l | 1 |
| Ammoniumthiosulfat | g | 145,2 |
| Natriumsulfit | g | 8,125 |
| Borsäure | g | 7 |
| Ammoniumacetat | g | 19,24 |

| | | |
|---|---|---|
| EDTA | g | 1,5 |
| Verbindung A (*) | g | 1,5 |
| Essigsäure | g | 22,5 |
| Aluminiumsulfat | g | 8,9 |
| Ammonium 25 % Lösg. | g | 17,0 |
| pH | | 4,80 |

(*) Verbindung A ist die von Budenheim Co. hergestellte Budex™ 5103 Verbindung, die die folgende Formel aufweist:




[0041] Probe 8 wurde, unter Zugabe von 2,5 g Glyoxylsäure in 50%er Lösung wie Probe 7 hergestellt. KOH 35 % wurde anschließend zugefügt, um einen pH-Wert von 4,80 wie in Probe 7 zu erreichen.

[0042] Probe 9 wurde, unter Zugabe von 5 g Glyoxylsäure in 50%er Lösung wie Probe 7 hergestellt. KOH 35 % wurde anschließend zugefügt, um einen pH-Wert von 4,80 wie in Probe 7 zu erreichen.

[0043] Probe 10 wurde, unter Zugabe von 7,5 g Glyoxylsäure in 50%er Lösung wie Probe 7 hergestellt. KOH 35 % wurde anschließend zugefügt, um einen pH-Wert von 4,80 wie in Probe 7 zu erreichen.

[0044] Probe 11 wurde, unter Zugabe von 1,25 g Brenztraubensäure wie Probe 7 hergestellt. KOH 35 % wurde anschließend zugefügt, um einen pH-Wert von 4,80 wie in Probe 7 zu erreichen.

[0045] Probe 12 wurde, unter Zugabe von 2,5 g Brenztraubensäure wie Probe 7 hergestellt. KOH 35 % wurde anschließend zugefügt, um einen pH-Wert von 4,80 wie in Probe 7 zu erreichen.

[0046] Probe 13 wurde, unter Zugabe von 5 g Brenztraubensäure wie Probe 7 hergestellt. KOH 35 % wurde anschließend zugefügt, um einen pH-Wert von 4,80 wie in Probe 7 zu erreichen.

[0047] Die Schwefeldioxid-Emission der Proben 1–13 wurde analytisch abgeschätzt, wobei nach der in "Supplemento ordinario alla Gazzetta Ufficiale Italiana" Nr. 59, B. März 1971, beschriebenen Methode vorgegangen wurde. Die Methode bestand darin, die von den Fixiermittel-Lösungen ausgehenden Dämpfe in eine $N_2O_2$ -Lösung zu leiten und dann die Konzentration an $SO_3$ (als $H_2SO_4$) in der Lösung durch eine Säure-Base-Titration zu bestimmen. Daraus ließ sich dann leicht der Gehalt an Schwefeldioxid in den Dämpfen ermitteln. Die in Tabelle 1 dargestellten Ergebnisse werden in Volumenprozent ausgedrückt und dann in parts per million konvertiert.

Tabelle 1

| Proben | Härtungs-mittel (g) | Maskierungs-mittel(g) | Verbindung der Formel (I) | (g) | $SO_2$-Entwicklung (ppm) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 (Ref.) | 0 | 0 | / | 0 | 16,1 |
| 2 (Erf.) | 0 | 0 | Glyoxylsäure | 5,0 | 9,2 |
| 3 (Erf.) | 0 | 0 | Brenztrauben-säure | 2,5 | 4,6 |
| 4 (Ref.) | 8,9 | 0 | / | 0 | 61,0 |
| 5 (Erf.) | 8,9 | 0 | Glyoxylsäure | 5.0 | 30,5 |
| 6 (Erf.) | 8,9 | 0 | Brenztrauben-säure | 2,5 | 24,4 |
| 7 (Ref.) | 8,9 | 1,5 | / | 0 | 30,5 |
| 8 (Erf.) | 8,9 | 1,5 | Glyoxylsäure | 2,5 | 16,0 |
| 9 (Erf.) | 8,9 | 1,5 | Glyoxylsäure | 5,0 | 12,1 |
| 10 (Erf.) | 8,9 | 1,5 | Glyoxylsäure | 7,5 | 9,2 |
| 11 (Erf.) | 8,9 | 1,5 | Brenztrauben-säure | 1,25 | 15,1 |
| 12 (Erf.) | 8,9 | 1,5 | Brenztrauben-säure | 2,5 | 7,6 |
| 13 (Erf.) | 8,9 | 1,5 | Brenztrauben-säure | 5,0 | 4,6 |

[0048] Tabelle 1 zeigt eine starke Abnahme der Werte der Entwicklung von Schwefeldioxid aus Fixierbädern, die Verbindungen der erfindungsgemäßen Formel (1) enthalten (Proben 2,3,5,6,8–13), im Vergleich zu Fixierbädern, die nicht diese Verbindungen enthalten (Proben 1,4,7). Die Gegenwart von Härtungsmitteln und/oder von Maskierungsmitteln in den Fixierbädern ist ohne Bedeutung für den Geltungsbereich der vorliegenden Erfindung.

[0049] Beispiel 2

[0050] Probe 14 wurde wie Probe 4 unter Zugabe von 2 g Aceton hergestellt, wie in Research Disclosure 15,407 beschrieben.

[0051] Probe 15 wurde wie Probe 4 unter Zugabe von 5,0 g Bernsteinsäure hergestellt, wie in den Japanischen Patentanmeldungen Nr. 05-127,323 und Nr. 04-019,739 beschrieben.

[0052] Probe 16 wurde wie Probe 7 unter Zugabe von 2 g Aceton hergestellt, wie in Research Disclosure 15,407 beschrieben.

[0053] Probe 17 wurde wie Probe 7 unter Zugabe von 5,0 g Bernsteinsäure hergestellt, wie in den Japanischen Patentanmeldungen Nr. 05-127,323 und Nr. 04-019,739 beschrieben.

[0054] Die Schwefeldioxid-Freisetzung in frischen Proben 4,5,7,9,14–17 wurde in der Weise gemessen, dass 100 ml der Proben in einen Behälter von 150 ml überführt wurden, der mit einem mit Iod imprägnierten Filterpapier bedeckt war. Die Freisetzung von Schwefeldioxid verursachte eine Entfärbung des Filterpapiers. Je mehr Schwefeldioxid freigesetzt wird, umso kürzer ist die Entfärbungszeit. Dieselben Experimente wurden mit denselben Proben nach einer Inkubation von 2 Stunden bei 35°C wiederholt. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse; die Entfärbungszeiten sind in Minuten angegeben.

Tabelle 2

| Proben | | (g) | Entfärbungszeit (Minuten) | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Frisch | Nach 2h 35 °C |
| 4 (Ref.) | - | 0 | 20 | 8 |
| 5 (Erf.) | Glyoxylsäure | 5 | 40 | 20 |
| 14 (Ref.) | Aceton | 2 | 45 | 8 |
| 15 (Ref.) | Bernsteinsäure | 5 | 23 | 9 |
| 7 (Ref.) | - | 0 | 30 | 18 |
| 9 (Erf.) | Glyoxylsäure | 5 | 90 | 65 |
| 16 (Ref.) | Aceton | 2 | 50 | 18 |
| 17 (Ref.) | Bernsteinsäure | 5 | 37 | 16 |

[0055] Tabelle 2 zeigt, dass die Zugabe von Aceton zu Fixierbad-Lösungen (Proben 14 und 16), wie in Research Disclosure 15,407 beschrieben, geeignet ist, die Schwefeldioxid-Freisetzung frischer Lösungen zu vermindern, aber sich nicht für Fixierbad-Lösungen eignet, die inkubiert wurden. Die Proben 15 und 17, die Bernsteinsäure enthalten, wie in den Japanischen Patentanmeldungen Nr. 05-127, 323 und Nr. 04-019,739 beschrieben, eignen sich nicht dazu, die Schwefeldioxid-Freisetzung zu vermindern. Im Gegensatz dazu vermindert die Verwendung einer Verbindung der Formel (1) in der erfindungsgemäßen Fixierbad-Lösung (Proben 5 und 9) die Schwefeldioxid-Freisetzung nach einer Inkubation.

**Patentansprüche**

1. Verwendung einer α-Ketocarbonsäure-Verbindung in fotografischen, ein Silberhalogenid-Lösungsmittel und eine Sulfit-Ionen-Quelle umfassenden Fixierkompositionen, zur Reduktion von Schwefeldioxid-Emissionen aus den Fixierkompositionen.

2. Verwendung einer α-Ketocarbonsäure-Verbindung nach Anspruch 1, worin die α-Ketocarbonsäure-Verbindung der Formel R-CO-COOH entspricht, in der R ein Wasserstoff-Atom oder eine COOH-Gruppe, eine aliphatische Gruppe, eine aromatische Gruppe oder eine heterocyclische Gruppe darstellt.

3. Verwendung einer α-Ketocarbonsäure-Verbindung nach Anspruch 1, worin es sich bei der α-Ketocarbonsäure-Verbindung um HOOC-CO-COOH, $H_3C$-CO-COOH oder H-CO-COOH handelt.

4. Verwendung einer α-Ketocarbonsäure-Verbindung nach Anspruch 1, worin die Mengen an α-Ketocarbonsäure-Verbindungen in einem Bereich von etwa 0,01 bis etwa 50 Gramm pro Liter liegen.

5. Verwendung einer α-Ketocarbonsäure-Verbindung nach Anspruch 1, worin es sich bei dem Lösungsmittel für Silberhalogenid um Ammoniumthiosulfat, Natriumthiosulfat oder Kaliumthiosulfat handelt.

6. Verwendung einer α-Ketocarbonsäure-Verbindung nach Anspruch 1, worin die Menge des Lösungsmittels für Silberhalogenid im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 2,5 Mol pro Liter liegt.

7. Verwendung einer α-Ketocarbonsäure-Verbindung nach Anspruch 1, worin es sich bei der Sulfit-Ionen-Quelle um eine Sulfit-, Bisulfit- oder Metabisulfitsalz-Verbindung handelt.

8. Verwendung einer α-Ketocarbonsäure-Verbindung nach Anspruch 1, worin die Sulfit-Ionen-Quelle in einer Menge von mindestens 0,1 Mol pro Liter vorliegt.

9. Verwendung einer α-Ketocarbonsäure-Verbindung nach Anspruch 1, worin der pH-Wert der Fixierkom-

position zwischen 3,50 und 7,00 liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen