

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 486 909 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
21.02.1996 Patentblatt 1996/08

(51) Int Cl.⁶: **G03C 5/38**

(21) Anmeldenummer: **91119130.2**

(22) Anmeldetag: **11.11.1991**

(54) **Fixierbad**

Fixing bath

Bain fixateur

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **23.11.1990 DE 4037298**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.05.1992 Patentblatt 1992/22

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**
D-51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Tappe, Gustav**
W-5090 Leverkusen 1 (DE)

- **Wichmann, Ralf, Dr.**
W-5000 Köln 80 (DE)
- **Meckl, Heinz, Dr.**
W-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-80/00624 **US-A- 3 994 729**

- **RESEARCH DISCLOSURE**. Nr. 167, März 1978,
HAVANT, GB, Seite 40; ANONYMOUS:
'HARDENING FIXERS'
- **GRANT HAIST: 'MODERN PHOTOGRAPHIC**
PROCESSING VOLUME 2', 1979, JOHN WILEY
AND SONS, NEW YORK
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**, vol. 11, no.
279 (P-614)(2726), 10. September 1987; &
JP-A-62 078 551

EP 0 486 909 B1

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

Beschreibung

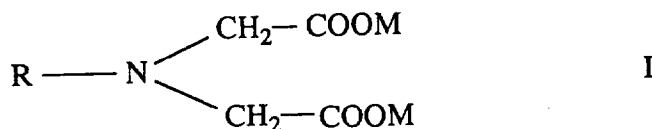
Die Erfindung betrifft ein für die Verarbeitung fotografischer Silberhalogenidmaterialien geeignetes Fixierbad, das ein biologisch abbaubares Kalkschutzmittel enthält.

Zum Fixieren wird überwiegend Ammoniumthiosulfat verwendet. Diese Fixierbäder, deren pH-Wert im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich liegt, werden üblicherweise mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) als Kalkschutzmittel versehen.

Sowohl Ammoniumionen als auch EDTA werden in ihrem Umweltverhalten als bedenklich eingestuft. Besonders EDTA reichert sich in Abwässern an, da es biologisch nur sehr langsam abgebaut wird. Ersetzt man nun EDTA durch Nitrilotriessigsäure (NTA), deren gute biologische Abbaubarkeit bekannt ist, so bildet sich in einem Fixierbad, das anstelle von Ammoniumthiosulfat das umweltverträglichere Natriumthiosulfat enthält, zusammen mit den Calcium- und Magnesiumionen des Ansatzwassers ein Niederschlag. Fixierbäder des Standes der Technik sind z.B. in US-A 4 444 873 beschrieben.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Fixierbad zu entwickeln, das frei von Ammoniumionen und EDTA ist, aber die notwendige Fixiergeschwindigkeit aufweist und keine Ablagerungen verursacht.

Es wurde nun gefunden, daß Komplexbildner der allgemeinen Formel I in ammoniumfreien Fixierbädern keine Ablagerungen verursachen, biologisch abbaubar sind und eine ausreichende Fixiergeschwindigkeit aufweisen.



worin

R Hydroxy-C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₁₀-alkyl, Carboxy-C₂-C₁₀-alkyl, Dicarboxy-C₁-C₁₀-alkyl, Carboxy-hydroxy-C₁-C₁₀-alkyl, Hydroxy-C₁-C₅-alkyl-(oxy-C₁-C₅-alkyl)_n, C₁-C₅-Alkoxy-C₁-C₅-alkyl-(oxy-C₁-C₅-alkyl)_n,

M Wasserstoff, Lithium, Natrium, Kalium und

n 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemäßen Fixierbad Komplexbildner der Formel I eingesetzt, in denen

R 1-Carboxy-ethyl oder 1-Hydroxy-ethyl und

M Natrium bedeuten.

Üblicherweise werden die Komplexbildner in einer Konzentration von 0,5 bis 100 mmol/l verwendet, wobei die Erfindung in einer bevorzugten Form 2 bis 30 mmol/l an Komplexbildner enthält.

Der unerwartete und überraschende Effekt der Erfindung liegt darin, daß in ammoniumfreien Fixierbädern die erfindungsgemäße Gruppe von abbaubaren Komplexbildnern mit den Calcium- und Magnesiumionen des Ansatzwassers keinen Niederschlag bildet. Andere abbaubare Komplexbildner, wie z.B. NTA, ergeben schon nach wenigen Tagen Stehzeit feste Ausfällungen.

Das erfindungsgemäße Fixierbad eignet sich insbesondere für farbfotografische Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien, die auf einem reflektierenden oder transparenten Träger (z.B. beidseitig mit Polyethylen beschichtetes Papier oder Cellulosetriacetatfilm) wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens eine grünempfindliche und wenigstens eine rot empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, denen in der angegebenen Reihenfolge wenigstens ein Gelbkuppler, wenigstens ein Purpurkuppler und wenigstens ein Blaugrünkuppler zugeordnet sind, enthalten.

Das erfindungsgemäße Fixierbad wird innerhalb des üblichen Verarbeitungsverfahrens für fotografische Silberhalogenidmaterialien eingesetzt.

Das Verarbeitungsverfahren läßt sich unter ständigem Regenerieren der einzelnen Verarbeitungsbäder kontinuierlich ausführen.

Die in den Beispielen aufgeführten Fixierbäder sind in ihrem Fixierverhalten einem herkömmlichen EDTA-haltigen Fixierbad vergleichbar.

Beispiele

Ein Fixierbad nachfolgender Zusammensetzung mit genau definierter Calciumionenkonzentration wurde hergestellt und mit verschiedenen Komplexbildnern in unterschiedlichen Konzentrationen versetzt (Tabelle 1). Alle erfindungsgemäßen Fixierbäder zeigten während des Beobachtungszeitraums von 120 Tagen keinen Niederschlag. Die Fixierbäder wurden in offenen Gefäßen bei Raumtemperatur gelagert. Eine Volumenabnahme durch Verdunsten wurde durch periodisches Auffüllen der Bäder mit entionisiertem Wasser ausgeglichen.

Fixierbad:

Wasser (entionisiert)	800 ml
Natriumsulfat	10 g
Natriumsulfit	20 g
Natriumthiosulfat	60 g
Calciumchloridlösung (80 g/l)	5 ml
Komplexbildner	Siehe Tabelle 1

pH-Wert auf 8 einstellen und mit entionisiertem Wasser auf 1 Liter auffüllen.

Tabelle 1

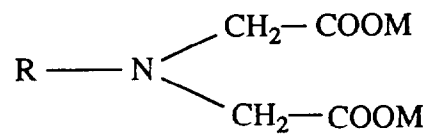
Beispiel-Nr.	Komplexbildner	Konzentration [mmol/l] [g/l]	Niederschlag nach Tagen
1	NTA	7,3 1,4	5
2	NTA	14,6 2,8	25
3	GDP	7,3 1,6	18
4	GDP	14,6 3,2	40
5	ADA	7,3 1,5	-
6	ADA	14,6 3,0	-
7	HEIDA	7,3 1,3	-
8	HEIDA	14,6 2,6	-

1-4 Vergleichsbeispiele
5-8 erfindungsgemäße Beispiele

GDP = Nitrilmonoessigdipropionsäure
ADA = Nitrilodisessigmonopropionsäure
HEIDA = Hydroxyethyliminodisessigsäure

Patentansprüche

1. Ammoniumfreie Fixierbäder, in denen die für die Fixage erforderlichen Wirk- und Hilfsstoffe enthalten sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen Komplexbildner der Formel I,



I

worin

R Hydroxy-C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₁₀-alkyl, Carboxy-C₂-C₁₀-alkyl, Dicarboxy-C₁-C₁₀-alkyl, Carboxy-hydroxy-C₁-C₁₀-alkyl, Hydroxy-C₁-C₅-alkyl-(oxy-C₁-C₅-alkyl)_n, C₁-C₅-A-koxy-C₁-C₅-alkyl-(oxy-C₁-C₅-alkyl)_n,

M Wasserstoff, Lithium, Natrium, Kalium und

n 1, 2, 3 oder 4 bedeuten, enthalten.

2. Ammoniumfreie Fixierbäder nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzlicher Komplexbildner Verbindungen der Formel I eingesetzt werden, in denen R 1-Carboxy-ethyl oder 1-Hydroxy-ethyl oder M Natrium bedeuten.

3. Ammoniumfreie Fixierbäder nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie den zusätzlichen Komplexbildner in einer Konzentration von 0,5 bis 100 mmol/l enthalten.

Claims

1. Ammonium-free fixing baths containing the active materials and auxiliary substances required for fixing, characterised in that they additionally contain a complexing agent of the formula I,



in which

R means hydroxy-C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-alkoxy-C₁-C₁₀-alkyl, carboxy-C₂-C₁₀-alkyl, dicarboxy-C₁-C₁₀-alkyl, carboxyhydroxy-C₁-C₁₀-alkyl, hydroxy-C₁-C₅-alkyl-(oxy-C₁-C₅-alkyl)_n, C₁-C₅-alkoxy-C₁-C₅-alkyl-(oxy-C₁-C₅-alkyl)_n,

M means hydrogen, lithium, sodium, potassium and

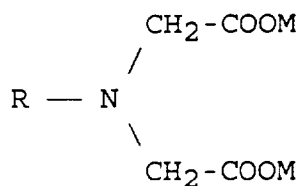
n means 1, 2, 3 or 4.

2. Ammonium-free fixing baths according to claim 1, characterised in that the additional complexing agents used are compounds of the formula I in which R means 1-carboxyethyl or 1-hydroxyethyl or M means sodium.

3. Ammonium-free fixing baths according to claim 1, characterised in that they contain the additional complexing agent in a concentration of 0.5 to 100 mmol/l.

Revendications

1. Fixateurs exempts d'ammonium dans lesquels sont contenues les substances actives et auxiliaires requises pour le fixage, caractérisés en ce qu'ils contiennent en outre un formateur de complexes de formule I



dans laquelle

R représente un groupe hydroxyalkyle en C₁-C₁₀, un groupe alcoxy(en C₁-C₁₀)alkyle en C₁-C₁₀, un groupe carboxy(alkyle en C₂-C₁₀), un groupe dicarboxy (alkyle en C₁-C₁₀), un groupe carboxyhydroxyalkyle en C₁-C₁₀, un groupe hydroxyalkyl (en C₁-C₅)-(oxyalkyle en C₁-C₅)_n, un groupe alcoxy(en C₁-C₅) alkyl (en C₁-C₅) - (oxyalkyle en C₁-C₅)_n,

M représente un atome d'hydrogène, un atome de lithium, un atome de sodium, un atome de potassium et

n est égal à 1, 2, 3 ou 4.

2. Fixateurs exempts d'ammonium selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'on met en oeuvre, comme formateur de complexes supplémentaire, des composés de formule I dans lesquels R représente un groupe 1-carboxyéthyle ou un groupe 1-hydroxyéthyle, ou encore M représente un atome de sodium.

3. Fixateurs exempts d'ammonium selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent le formateur de complexes supplémentaire en une concentration de 0,5 à 100 millimoles/litre.