

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer: **0 021 005**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
23.02.83

⑤

Int. Cl.³: **G 03 C 5/38**

⑥

Anmeldenummer: **80102693.1**

⑦

Anmeldetag: **14.05.80**

⑧

Wässrige Härtefixierbäder zur Verarbeitung photographischer Materialien, deren Herstellung und Verwendung, wässrige Härtefixierbadkonzentrate, pulverförmige und tablettierte Härtefixierer und deren Verwendung, und wässriges Konzentrat.

⑩

Priorität: **16.05.79 CH 4554/79**
26.06.79 CH 5953/79

⑬

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

⑭

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.81 Patentblatt 81/1

⑮

Erfinder: **Libicky, Arnost, Dr., rte du Châtelet 9,**
CH-1723 Marly (CH)
Erfinder: **Meier, Max, Dr., Burgbühl, CH-1713 St. Antoni**
(CH)

⑯

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.02.83 Patentblatt 83/8

⑰

Vertreter: **Berg, Wilhelm, Dr. et al, Dr. Berg, Dipl.-Ing.**
Stapf, Dipl.-Ing. Schwabe, Dr. Dr. Sandmair
Mauerkircherstrasse 45, D-8000 München 80 (DE)

⑱

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

⑲

Entgegenhaltungen:
US-A-2 174 494
US-A-2 378 247
US-A-2 387 000
US-A-4 046 570

EP 0 021 005 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).

Wässrige Härtefixierbäder zur Verarbeitung photographischer Materialien, deren Herstellung und Verwendung, wässrige Härtefixierbadkonzentrate, pulverförmige und tablettierte Härtefixierer und deren Verwendung, und wässriges Konzentrat

Die vorliegende Erfindung betrifft neue wässrige Härtefixierbäder für die Verarbeitung bildmässig belichteter und entwickelter photographischer Materialien.

Belichtete photographische Materialien werden bei der Verarbeitung einer Nassbehandlung durch verschiedene Bäder ausgesetzt. Die photographischen Schichten, deren Bindemittel zum überwiegenden Teil aus Gelatine oder auch aus anderen kolloiden Stoffen besteht, werden dabei stark aufgequollen. Sie sind in diesem Zustand weich und können schon durch geringfügige mechanische Beanspruchung beschädigt oder vom Träger abgelöst werden. Maschinen für die Verarbeitung photographischer Materialien müssen deshalb besonders sorgfältig konstruiert werden, damit eine Beschädigung der Schichten nach Möglichkeit vermieden wird.

Die Verhältnisse werden weiterhin noch dadurch erschwert, dass die verschiedenen aufeinanderfolgenden Bäder oft einen stark veränderlichen pH-Wert aufweisen, wodurch die Schichten innerhalb kurzer Zeiträume wechselnder Quellung unterworfen werden. Die Gefahr einer mechanischen Beschädigung und Ablösung der Schichten wird dadurch besonders gross. Noch schwieriger werden die Verhältnisse bei den sogenannten Schnellverarbeitungsverfahren, bei denen die Behandlungsbäder auf eine erhöhte Temperatur gebracht werden, um damit die chemischen Vorgänge und das Eindringen der Behandlungsflüssigkeiten in die Schichten zu beschleunigen. Derartige Schnellverarbeitungen bei erhöhter Temperatur können ohne spezielle Massnahmen gar nicht durchgeführt werden.

Eine grundsätzliche Massnahme zum Schutz der photographischen Schichten bezweckt in erster Linie eine Verminderung des Quellvermögens. Zu diesem Zweck werden den Verarbeitungsbädern, insbesondere dem Fixierbad, härtende Substanzen zugesetzt, welche die Schichtkolloide vernetzen und dadurch ihr Quellvermögen vermindern. Es können hiefür grundsätzlich die in der Photographie allgemein bekannten Härtungsmittel eingesetzt werden. Da jedoch der Härtungsvorgang in Anbetracht der kurzen Behandlungszeit sehr schnell erfolgen muss, ist man darauf angewiesen, Härtungsmittel zu verwenden, die praktisch momentan wirken. Als solche sind insbesondere die Salze drei- und vierwertiger Metalle, wie Eisen, Chrom, Aluminium oder Zirkon, seit längerer Zeit bekannt. Die Salze des Aluminiums sind wegen ihrer Farblosigkeit und leichten Zugänglichkeit als härtende Zusätze besonders geeignet.

Härtende Fixierbäder mit einem Zusatz von Aluminiumsalzen sind z. B. aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 205 369, aus den amerikanischen Patentschriften 2 378 247 und 4 046 570 oder aus der Research Disclosure 16768 (März 1978) bekanntgeworden. Gemäss der amerikanischen Pa-

tentschrift 2 327 004 werden für Härtefixierbäder wasserlösliche Aluminium- neben Zirkoniumsalzen verwendet, und die amerikanische Patentschrift 2 378 247 beschreibt die Herstellung von Härtefixierbädern aus Konzentraten.

Eine Schwierigkeit bei der Verwendung von Aluminiumsalzen besteht darin, dass diese nur in sauer wässriger Lösung beständig sind und schon bei pH-Werten, die wenig über 4,0 liegen, unlösliche basische Salze abscheiden. Andererseits sind aber photographische Fixierbäder, die als wesentlichen Bestandteil Salze der Thioschwefelsäure enthalten, unter sauren Bedingungen unbeständig und neigen zur Abscheidung von elementarem Schwefel. Man hat diese Schwierigkeit bisher dadurch umgangen, dass man dem Härtefixierbad Komplexierungsmittel für das Aluminium zusetzte. Die Abscheidung basischer Aluminiumsalze bei pH-Werten über 4 kann dadurch vermieden werden. Als Komplexierungsmittel für das Aluminium dient z. B. Borsäure, wie dies in der deutschen Offenlegungsschrift 2 205 369 oder in der amerikanischen Patentschrift 2 327 004 vorgeschlagen wurde. In der englischen Patentschrift 816 679 werden organische Oxsäuren, wie Citronen-, Äpfel- oder Milchsäure, als Komplexierungsmittel vorgeschlagen.

Als organische Komplexbildner für aluminiumhaltige Härtefixierbäder eignen sich gemäss der Research Disclosure 16768 (März 1978) auch Iminodiessigsäure oder z. B. 2-Oxypropylen-1,3-diaminotetraessigsäure. Die Verwendung von 1-Hydroxy-alkylidendiphosphonsäure wird für den gleichen Zweck in der amerikanischen Patentschrift 4 046 570 vorgeschlagen.

Mit diesen in der Literatur beschriebenen Komplexbildnern lassen sich Härtefixierbäder ohne weiteres soweit stabilisieren, dass sie auch bei pH-Werten über 4 während längerer Zeit beständig sind. Ein wesentlicher Nachteil besteht jedoch darin, dass sie alle das Aluminium mehr oder weniger stark binden und jeweils nur einen geringen der jeweiligen Dissoziationskonstante des Komplexes entsprechenden Anteil an Aluminiumionen freisetzen können. Da komplex gebundenes Aluminium für die Härtereaktion nicht wirksam ist, vermindern alle Komplexierungsmittel die härtende Wirkung der aluminiumhaltigen Fixierbäder oder setzen die Geschwindigkeit der Härtungsreaktion in unzulässigem Masse herab.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Härtefixierbäder zur Verarbeitung photographischer Materialien bereitzustellen, die einerseits über eine ausgezeichnete Stabilität verfügen und andererseits in ihrer Härterwirkung nicht beeinträchtigt sind.

Es wurde nun gefunden, dass aluminiumhaltige Härtefixierbäder durch Zusatz von Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen der Ameisensäure auf einfache und wirksame Weise derart stabilisiert werden können, dass auch bei pH-Werten

von über 4,0 keine wasserunlöslichen basischen Aluminiumsalze ausgefällt werden, wobei gleichzeitig die Wirksamkeit des Aluminiums als Härtungsmittel praktisch voll erhalten bleibt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein neues wässriges Härtefixierbad für die Verarbeitung bildmässig belichteter und entwickelter photographischer Materialien, insbesondere geeignet für die Verarbeitung bei Temperaturen von über 30 °C, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,015 bis 0,1 Mol/l eines wasserlöslichen Aluminiumsalzes und 0,05 bis 0,4 Mol/l eines Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumformiat, wobei das Molverhältnis Formiat ($\text{HCOO}^\ominus$) zu Aluminiumionen ($\text{Al}^{3\oplus}$) (4 bis 2):1 beträgt.

Die Menge des Aluminiumsalzes liegt insbesondere im Bereich von 0,05 bis 0,06 Mol/l, während die bevorzugte Formiatmenge 0,15 bis 0,2 Mol/l beträgt.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Härterkonzentrate zur Herstellung der wässrigen, gebrauchsfertigen Härtefixierbäder, Verfahren zur Herstellung dieser Härtefixierbäder sowie die Verwendung dieser Bäder zur Verarbeitung von bildmässig belichteten und entwickelten photographischen Materialien.

Bevorzugtes Formiat ist Natriumformiat, während als wasserlösliches Aluminiumsalz, z.B. Aluminiumchlorid, -sulfat oder -nitrat, ferner die in Wasser leicht löslichen, unter dem Namen Alaune bekannten Aluminium-Alkalimetalldoppelsalze der Schwefelsäure, wie z.B. $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, in Frage kommen. Anstelle der Mischung aus einem Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumformiat und einem wasserlöslichen Aluminiumsalz der angegebenen Art kann man auch direkt Aluminiumformiat (Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, 1953, Band 3, Seite 448) in den Härtefixierbädern verwenden.

Anstelle des Gemisches aus den beiden Salzen kann das wässrige Härtefixierbad auch 0,015 bis 0,1 Mol/l Aluminiumformiat enthalten.

Als weitere übliche Bestandteile enthält das Härtefixierbad ein Alkalimetall- oder Ammoniumthiosulfat (z.B. 0,3 bis 2 Mol/l), Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der schwefligen Säure, insbesondere Natriumsulfit, Alkalimetallmetabisulfite (-pyrosulfite), insbesondere Natriummetabisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), und als Puffersubstanzen und den pH-Wert regulierende Substanzen Essigsäure und/oder Borsäure sowie deren Salze, wie z.B. Natriumacetat oder Natriumborat (Borax), Alkalihydroxyde, wie z.B. Natrium- und/oder Kaliumhydroxyd, Amine, insbesondere Alkanolamine mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkanolrest oder heterocyclische Amine wie z.B. Mono-, Di- oder Triäthanolamine, die Propanolamine und Iso-propanolamine, die Amine des primären, sekundären oder tertiären Butanols sowie Morpholin.

Im folgenden soll auf die Unterscheidung zwischen «Puffersubstanzen» und «pH-Wert regulierenden Substanzen» verzichtet werden. Unter «pH-Wert regulierenden Substanzen» sind auch «Puffersubstanzen» zu verstehen.

Der pH-Wert des erfindungsgemässen Härtefixierbades liegt in der Regel im Bereich von 3,8 bis 5,0.

Die Härterkonzentrate zur Herstellung der gebrauchsfertigen wässrigen Härtefixierbäder können wässrig (giessbar), pastenförmig oder pulverförmig sein oder auch als Tabletten vorliegen.

So sind die wässrigen Härtefixierbadkonzentrate z.B. dadurch gekennzeichnet, dass sie ein wasserlösliches Aluminiumsalz und ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumformiat, wobei das Molverhältnis von Formiat zu Aluminiumionen (4 bis 2):1 beträgt, ferner als pH-Wert regulierende Substanzen und Salze der Borsäure oder Essigsäure und/oder ein Alkanolamin und gegebenenfalls ein Salz der schwefligen Säure enthalten, und der pH-Wert des Konzentrats zwischen 3,5 und 4,5 liegt.

Anstelle des Gemisches aus den Aluminiumsalzen und den Formiaten können die Konzentrate auch Aluminiumformiat enthalten.

Aus den Konzentraten erhält man durch Verdünnen mit Wasser (im Verhältnis 1:10 bis 1:30, vorzugsweise 1:20) gebrauchsfertige Härtefixierbäder. Die Zusammensetzung der pulverförmigen und tablettierte Härtefixierer entspricht derjenigen der wässrigen Konzentrate (Wasser ausgenommen). Die tablettierte Zubereitungen enthalten ferner in der Regel noch inerte Bindemittel sowie Quellmittel, die die Auflösung der Tablette in Wasser beschleunigen. Geeignete Quellmittel sind vorzugsweise natürliche und/oder synthetische Polymere (Hydrokolloide), die durch Wasseraufnahme bis auf das 10- bis 1000fache ihres Originalvolumens quellen, wie z.B.

(vernetzte) Copolymere der Acryl- und Methacrylsäure und ihrer Alkalimetallsalze;
(vernetzte) Polyacrylamide;
sulfonierte Polystyrole;
Polyäthylenoxide;
Celluloseäther (Carboxyäthylcellulose, Methylcellulose, Hydroxycellulose, Hydroxymethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Carboxymethoxyäthylcellulose);
Polyvinylpyrrolidon und Copolymere mit Styrol oder Acrylnitril und Acrylaten, die gegebenenfalls vernetzt sein können;
Polysaccharidcarboxylate;
Polyvinylalkohol und Copolymere mit Styrol oder Acrylnitril und Acrylaten;
Alkalimetallalginate;
Tragantgummi.

Die prozentualen Anteile, mit denen die Quellmittel in die Tablette eingebracht werden, können je nach der Art des Quellvermögens des betreffenden Mittels schwanken und werden in solchen Mengen eingesetzt, dass sie das Volumen der Tablette aus den Härtefixierreagenzien mindestens verdoppeln.

Verwendet werden die erfindungsgemässen Härtefixierbäder insbesondere bei der Verarbeitung von graphischen Photomaterialien, ferner von Röntgen- und Mikrofilmen. Die Verarbeitung erfolgt in der Regel bei Temperaturen über 30 °C, z.B. im Bereich von 30 bis 90 °C, vorzugsweise

von 30 bis 50 °C, wobei vorzugsweise sogenannte automatische Entwicklungsmaschinen verwendet werden.

Der Vorteil der erfindungsgemässen Härtefixierbäder zeigt sich besonders dann, wenn zu einem normalen photographischen Fixierbad nachträglich ein Härter, z.B. in Form einer konzentrierten wässrigen Lösung eines Aluminiumsalzes zugefügt werden muss. Konzentrierte Aluminiumsalzlösungen sind stark sauer. Beim Mischen mit dem Fixierbad wird dieses selbst bei Anwesenheit von pH-Wert regulierenden Substanzen, zumindest in der unmittelbaren Umgebung der Mischteile stark sauer. Die Folge ist eine irreversible Ausscheidung von elementarem Schwefel. Die üblichen Massnahmen gegen die Schwefelbildung bestehen darin, für den Mischvorgang einen hochtourigen Rührer einzusetzen und die Vermischung möglichst langsam vorzunehmen. In der Praxis können diese Massnahmen nicht immer mit der erforderlichen Sorgfalt ausgeführt werden; entweder stehen keine hochtourigen Mischapparate zur Verfügung oder die Fixierlösung wird in einer Fertigpackung angeliefert, welche direkt an die Verarbeitungsmaschine angeschlossen werden kann.

Ein Härterkonzentrat, welches die angegebenen Bedingungen erfüllt, ist z.B. dadurch gekennzeichnet, dass es 0,6 bis 1,3 Mol/l eines wasserlöslichen Aluminiumsalzes, 2,2 bis 4,4 Mol/l eines Erdalkalimetall-, Alkalimetall- oder Ammoniumformiat, wobei das Molverhältnis von Formiat- zu Aluminiumionen (4 bis 2):1 beträgt, ferner als pH-regulierende Substanzen Salz der Borsäure oder Essigsäure und/oder ein Äthanolamin und gegebenenfalls ein Salz der schwefligen Säure enthält, wobei die Menge der pH-Wert regulierenden Substanz so bemessen ist, dass der pH-Wert der wässrigen Konzentratlösung zwischen 3,5 und 4,5 liegt.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Die Beispiele 1 bis 11 betreffen gebrauchsfertige Härtefixierbäder, die Beispiele 12 bis 17 Konzentrate zur Herstellung gebrauchsfähiger Härtefixierbäder.

Beispiel 1	
Natriumsulfit, wasserfrei, 100%	7,9 g
Natriumhydroxid, 98%	3,2 g
Äthanolamin	4,3 g
Borsäure	33,9 g
Natriummetabisulfit, 96%	5,9 g
Natriumacetat, wasserfrei	11,6 g
Natriumformiat	12,0 g
Essigsäure, 80%	66,4 g
Aluminiumchlorid, kristallisiert ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	12,3 g
Ammoniumthiosulfatlösung, 59%	292,0 g
Deionisiertes Wasser ad 1 Liter	
	1155,0 g

Der pH-Wert dieser Lösung wird, falls nötig durch Zusatz von etwas Natriumhydroxid oder Essigsäure auf 4,10 eingestellt.

Beispiel 2	
5 Natriumsulfit, wasserfrei, 100%	7,9 g
Äthanolamin	4,3 g
Borsäure	33,9 g
Natriummetabisulfit, 96%	5,9 g
Natriumacetat, wasserfrei	11,6 g
10 Natriumformiat	11,6 g
Essigsäure, 80%	87,0 g
Aluminiumchlorid, kristallisiert ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	12,3 g
15 Ammoniumthiosulfatlösung, 59%	292,0 g
Deionisiertes Wasser ad 1 Liter	
Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 3,80.	

Beispiel 3	
20 Natriumsulfit, wasserfrei, 100%	7,9 g
Natriumhydroxid, 98%	23,4 g
Äthanolamin	4,3 g
Borsäure	33,9 g
Natriummetabisulfit, 96%	5,9 g
Natriumacetat, wasserfrei	11,6 g
25 Natriumformiat	11,6 g
Essigsäure, 80%	66,4 g
Aluminiumchlorid, kristallisiert ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	12,3 g
30 Ammoniumthiosulfatlösung, 59%	292,0 g
Deionisiertes Wasser ad 1 Liter	
Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 5,00.	

Beispiel 4	
35 Natriumsulfit, wasserfrei, 100%	7,9 g
Natriumhydroxid, 98%	3,2 g
Äthanolamin	4,3 g
Borsäure	33,9 g
Natriummetabisulfit, 96%	5,9 g
Natriumacetat, wasserfrei	11,6 g
40 Natriumformiat	3,4 g
Essigsäure, 80%	58,8 g
Aluminiumchlorid, kristallisiert ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	12,3 g
45 Ammoniumthiosulfatlösung, 59%	292,0 g
Deionisiertes Wasser ad 1 Liter	
Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 4,10.	

Beispiel 5	
50 Natriumsulfit, wasserfrei, 100%	7,9 g
Natriumhydroxid, 98%	3,2 g
Äthanolamin	4,3 g
Borsäure	33,9 g
Natriummetabisulfit, 96%	5,9 g
Natriumacetat, wasserfrei	11,6 g
55 Natriumformiat	26,6 g
Essigsäure, 80%	77,5 g
Aluminiumchlorid, kristallisiert ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	12,3 g
60 Ammoniumthiosulfatlösung, 59%	292,0 g
Deionisiertes Wasser ad 1 Liter	
Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 4,10.	

Beispiel 6	
65 Natriumsulfit, wasserfrei, 100%	7,9 g
Natriumhydroxid, 98%	3,2 g

Äthanolamin 4,3 g
 Borsäure 33,9 g
 Natriummetabisulfit, 96% 5,9 g
 Natriumacetat, wasserfrei 11,6 g
 Natriumformiat 11,6 g
 Essigsäure, 80% 60,0 g
 Aluminiumchlorid, kristallisiert
 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 3,6 g
 Ammoniumthiosulfatlösung, 59% 292,0 g
 Deionisiertes Wasser ad 1 Liter
 Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 4,10.

Beispiel 7
 Natriumsulfit, wasserfrei, 100% 7,9 g
 Natriumhydroxid, 98% 3,2 g
 Äthanolamin 4,3 g
 Borsäure 33,9 g
 Natriummetabisulfit, 96% 5,9 g
 Natriumacetat, wasserfrei 11,6 g
 Natriumformiat 11,6 g
 Essigsäure, 80% 37,5 g
 Aluminiumchlorid, kristallisiert
 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 24,4 g
 Ammoniumthiosulfatlösung, 59% 292,0 g
 Deionisiertes Wasser ad 1 Liter
 Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 4,10.

Beispiel 8
 Natriumsulfit, wasserfrei, 100% 7,9 g
 Natriumhydroxid, 98% 3,2 g
 Äthanolamin 4,3 g
 Borsäure 33,9 g
 Natriummetabisulfit, 96% 5,9 g
 Natriumacetat, wasserfrei 11,6 g
 Natriumformiat 11,6 g
 Essigsäure, 80% 87,0 g
 Kaliumaluminiumsulfat-Dodecahydrat 24,0 g
 Ammoniumthiosulfatlösung, 59% 292,0 g
 Deionisiertes Wasser ad 1 Liter
 Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 4,10.

Beispiel 9
 Natriumsulfit, wasserfrei, 100% 7,9 g
 Natriumhydroxid, 98% 3,2 g
 Äthanolamin 4,3 g
 Borsäure 33,9 g
 Natriummetabisulfit, 96% 5,9 g
 Natriumacetat, wasserfrei 11,6 g
 Natriumformiat 11,6 g
 Essigsäure, 80% 55,0 g
 Aluminiumsulfat-octadecahydrat
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ 24,0 g
 Ammoniumthiosulfatlösung, 59% 292,0 g
 Deionisiertes Wasser ad 1 Liter
 Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 4,10.

Beispiel 10
 Natriumsulfit, wasserfrei, 100% 7,9 g
 Natriumhydroxid, 98% 3,2 g
 Äthanolamin 4,3 g
 Borsäure 33,9 g
 Natriummetabisulfit, 96% 5,9 g
 Natriumacetat, wasserfrei 11,6 g
 Ammoniumformiat (HCOONH_4) 11,3 g
 Essigsäure, 80% 61,3 g

Aluminiumchlorid, kristallisiert
 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 12,3 g
 Ammoniumthiosulfatlösung, 59% 292,0 g
 Deionisiertes Wasser ad 1 Liter
 Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 4,10.

Beispiel 11
 Natriumsulfit, wasserfrei, 100% 7,9 g
 Natriumhydroxid, 98% 3,2 g
 Äthanolamin 4,3 g
 Borsäure 33,9 g
 Natriummetabisulfit, 96% 5,9 g
 Natriumacetat, wasserfrei 11,6 g
 Kalziumformiat $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ 11,7 g
 Essigsäure, 80% 61,3 g
 Aluminiumchlorid, kristallisiert
 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 12,3 g
 Ammoniumthiosulfatlösung, 59% 292,0 g
 Deionisiertes Wasser ad 1 Liter
 Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 4,10.

Beispiel 12: Härterkonzentrat
 Natriumformiat, wasserfrei 225 g
 Aluminiumchlorid, kristallisiert
 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 265 g
 Monoäthanolamin 42 g
 Wasser ad 1 Liter
 pH-Wert 4,0

Man erhält ein klares Härterkonzentrat, das monatelang ohne Ausscheidung von basischen Aluminiumsalzen unverändert lagerfähig ist. Zur Zubereitung eines gebrauchsfertigen Härtefixierbades werden 50 ml des Härterkonzentrates zu 950 ml eines normalen Natrium- oder Ammoniumthiosulfat und Natriumsulfit sowie Borat- und/oder Acetatpuffer enthaltenden Fixierbades zugefügt und durch Schütteln oder Rühren verteilt. Es erfolgt keine Ausscheidung von Schwefel; das fertige Härtefixierbad ist monatelang unverändert lagerfähig.

Beispiel 13
 Natriumformiat, wasserfrei 160 g
 Aluminiumchlorid, kristallisiert
 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 164 g
 Triäthanolamin 55 g
 Wasser ad 1 Liter
 pH-Wert 4,0

Beispiel 14
 Natriumformiat, wasserfrei 160 g
 Aluminiumchlorid, kristallisiert
 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 164 g
 Diäthanolamin 43 g
 Wasser ad 1 Liter
 pH-Wert 4,0

Beispiel 15
 Natriumformiat, wasserfrei 240 g
 Aluminiumchlorid, kristallisiert
 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 246 g
 Natriumsulfit, Na_2SO_3 70 g
 Wasser ad 1 Liter
 pH-Wert 3,8

Die Härterkonzentrate der Beispiele 13 bis 15 zeigen vergleichbar gute Eigenschaften wie das Konzentrat des Beispiels 12.

Beispiel 16: Konzentrat in Pulverform

23,7 g Kaliumaluminiumsulfat-dodecahydrat, ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) und 10,2 g Natriumformiat werden untereinander vermischt. Man erhält ein stabiles Pulver. Dies Pulver wird zu einem Fixierbad der folgenden Zusammensetzung gegeben und unter Rühren darin aufgelöst:

Natriumthiosulfat, wasserfrei	158,0 g
Natriummetabisulfid	25,0 g
Borsäure	20,0 g
Wasser ad	1 Liter

Das resultierende Härtefixierbad weist einen pH-Wert von 3,9 auf.

Beispiel 17

Ein graphischer Hochkontrastfilm wird belichtet und dann in einer automatischen Durchlaufentwicklungsmaschine bei 40°C entwickelt und fixiert.

Die folgenden Verarbeitungsbäder werden verwendet:

Entwicklungsbad	
Kallumkarbonat	50 g
Natriumsulfit (wasserfrei)	50 g
Kallumbromid	5 g
Hydrochinon	50 g
Äthylenglykolmonoäthyläther (Äthylcellosolve 74%)	5 g
4-Methyl-1-phenyl-3-pyrazolidinon	0,4 g
Phenylmercaptotetrazol	0,03 g
3,3'-Dithiobis-(3,3'-diphenyl)-propionsäure	0,4 g
Diäthylentriamintetraessigsäure (DTTA)	0,5 g
Äthylendiamintetraessigsäure-Natriumsalz (Sequestrene Na ₄)	1,5 g
Kallumhydroxid	16,1–17,6 g
Deionisiertes Wasser ad	1 Liter
pH-Wert des Bades:	10,50

Stoppsbad	
Essigsäure (80%)	80 g
Natriumacetat (wasserfrei)	22 g
Deionisiertes Wasser ad	1 Liter
pH-Wert des Bades:	4,05

Härtefixierbad
gemäß Beispiel 1

Nach dieser Verarbeitung sind die Schichten des Materials unbeschädigt; das Material weist kein Runzelkorn auf.

Ebenfalls gute Ergebnisse erhält man, wenn man anstelle des Härtefixierbades gemäß Beispiel 1 die Härtefixierbäder der Beispiele 2 bis 11 oder Härtefixierbäder verwendet, die aus den Konzentraten der Beispiele 12 bis 16 hergestellt sind.

Patentansprüche

1. Wässriges Härtefixierbad für die Verarbeitung bildmässig belichteter und entwickelter photographischer Materialien, insbesondere geeignet für die Verarbeitung bei Temperaturen von über 30°C, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,015 bis 0,1 Mol/l eines wasserlöslichen Aluminiumsalzes und 0,05 bis 0,4 Mol/l eines Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumformiat enthält, wobei das Molverhältnis von Formiat- ($\text{HCOO}^\ominus$) zu Aluminiumionen (Al^{3+}) (4 bis 2):1 beträgt.

2. Härtefixierbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als wasserlösliches Aluminiumsalz Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, einen Alaun und insbesondere Aluminiumchlorid enthält.

3. Härtefixierbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als das Alkalimetallformiat Natriumformiat enthält.

4. Härtefixierbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als weitere Bestandteile ein Alkalimetall- oder Ammoniumthiosulfat, Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der schwefligen Säure, Alkalimetallmetabisulfite und/oder den pH-Wert regulierende Verbindungen enthält.

5. Härtefixierbad nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es als den pH-Wert regulierende Verbindungen Salze der Essigsäure und der Borsäure und/oder vorzugsweise Alkanolamine oder Morpholin enthält.

6. Härtefixierbad nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es als Alkanolamine Mono-, Di- oder Triäthanolamin enthält.

7. Härtefixierbad nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert zwischen 3,8 und 5,0 aufweist.

8. Härtefixierbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,15 bis 0,2 Mol/l des Formiat- und 0,05 bis 0,06 Mol/l des Aluminiumsalzes enthält.

9. Wässriges Härtefixierbad für die Verarbeitung bildmässig belichteter und entwickelter photographischer Materialien, insbesondere geeignet für die Verarbeitung bei Temperaturen von über 30°C, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,015 bis 0,1 Mol/l Aluminiumformiat enthält.

10. Wässriges Härtefixierbadkonzentrat, enthaltend ein wasserlösliches Aluminiumsalz, als pH-Wert regulierende Substanzen Salze der Borsäure oder Essigsäure und/oder ein Alkanolamin und gegebenenfalls ein Salz der schwefligen Säure, und einen pH-Wert von 3,5 bis 4,5 aufweisend, zur Herstellung von Härtefixierbädern nach einem der Ansprüche 1 bis 8 durch Verdünnen mit Wasser im Verhältnis 1:10 bis 1:30, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumformiat enthält, wobei das Molverhältnis von Formiat- zu Aluminiumionen (4 bis 2):1 beträgt.

11. Wässriges Härtefixierbadkonzentrat, enthaltend als pH-Wert regulierende Substanzen Salze der Borsäure oder Essigsäure und/oder ein Alkanolamin und gegebenenfalls ein Salz der

schwefligen Säure und einen pH-Wert von 3,5 bis 4,5 aufweisend, zur Herstellung von Härtefixierbädern nach Anspruch 9 durch Verdünnen mit Wasser im Verhältnis 1:10 bis 1:30, dadurch gekennzeichnet, dass es Aluminiumformiat enthält.

12. Pulverförmiger Härtefixierer, enthaltend ein wasserlösliches Aluminiumsalz, als pH-Wert regulierende Substanzen Salze der Borsäure oder Essigsäure und/oder ein Alkanolamin und gegebenenfalls ein Salz der schwefligen Säure, dadurch gekennzeichnet, dass er zusätzlich ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumformiat enthält, wobei das Molverhältnis von Formiat- zu Aluminiumionen (4 bis 2):1 beträgt.

13. Pulverförmiger Härtefixierer, enthaltend als pH-Wert regulierende Substanzen Salze der Borsäure oder Essigsäure und/oder ein Alkanolamin und gegebenenfalls ein Salz der schwefligen Säure, dadurch gekennzeichnet, dass er Aluminiumformiat enthält.

14. Tablettierte Härtefixierer, enthaltend ein wasserlösliches Aluminiumsalz, als pH-Wert regulierende Substanzen Salze der Borsäure und Essigsäure und/oder ein Alkanolamin und gegebenenfalls ein Salz der schwefligen Säure und inerte Bindemittel sowie Quellmittel, die den Zerfall der Tablette in Wasser bewirken, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumformiat enthalten, wobei das Molverhältnis von Formiat- zu Aluminiumionen (4 bis 2):1 beträgt.

15. Tablettierte Härtefixierer, enthaltend als pH-Wert regulierende Substanzen Salze der Borsäure und Essigsäure und/oder ein Alkanolamin und gegebenenfalls ein Salz der schwefligen Säure und inerte Bindemittel sowie Quellmittel, die den Zerfall der Tablette in Wasser bewirken, dadurch gekennzeichnet, dass sie Aluminiumformiat enthalten.

16. Verwendung der wässrigen Härtefixierbadkonzentrate, der pulverförmigen oder tablettierte Härtefixierer nach einem der Ansprüche 11, 13 oder 15 zur Herstellung von wässrigen Härtefixierbädern nach Anspruch 9.

17. Verfahren zur Herstellung eines gebrauchsfertigen wässrigen Härtefixierbades nach einem der Ansprüche 1 bis 8 durch Vermischen eines ein Alkalimetall- oder Ammoniumthiosulfat, ein Alkalimetall- oder Ammoniumsalz der schwefligen Säure, ein Alkalimetabisulfit und pH-Wert regulierende Substanzen enthaltenden Fixierbads mit wässrigen Härtefixierbadkonzentraten, pulverförmigen oder tablettierte Härtefixierern, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Härtefixierbadkonzentrate sowie die pulverförmigen oder tablettierte Härtefixierer gemäss der Ansprüche 10, 12 oder 14 verwendet werden.

18. Verfahren zur Herstellung eines gebrauchsfertigen wässrigen Härtefixierbads nach Anspruch 9, durch Vermischen eines ein Alkalimetall- oder Ammoniumthiosulfat, ein Alkalimetall- oder Ammoniumsalz der schwefligen Säure, ein Alkalimetabisulfit und pH-Wert regulierende Substanzen enthaltenden Fixierbads mit wässrigen Härtefixierbadkonzentraten, pulverförmigen

oder tablettierte Härtefixierern, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Härtefixierbadkonzentrate sowie die pulverförmigen oder tablettierte Härtefixierer gemäss der Ansprüche 11, 13 oder 15 verwendet werden.

19. Wässriges Konzentrat, enthaltend ein wasserlösliches Aluminiumsalz, als pH-Wert regulierende Substanzen Salze der Borsäure oder Essigsäure und/oder ein Alkanolamin und gegebenenfalls ein Salz der schwefligen Säure, und einen pH-Wert von 3,5 bis 4,5 aufweisend, welches durch Vermischen mit einem üblichen Fixierbad im Verhältnis von 1:10 bis 1:30 zu einem Härtefixierbad gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 führt, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Aluminiumsalz in einer Konzentration von 0,6 bis 1,3 Mol/l vorliegt und das Konzentrat zusätzlich 2,2 bis 4,4 Mol/l eines Erdalkalimetall-, Alkalimetall- oder Ammoniumformiates enthält, wobei das Molverhältnis von Formiat- zu Aluminiumionen (4 bis 2):1 beträgt.

20. Verfahren zur Herstellung eines gebrauchsfertigen Härtefixierbads nach einem der Ansprüche 1 bis 8 durch Vermischen eines ein Alkalimetall- oder Ammoniumthiosulfat, ein Alkalimetall- oder Ammoniumsalz der schwefligen Säure, ein Alkalimetabisulfit und pH-Wert regulierende Substanzen enthaltenden Fixierbads in einem Verhältnis von 10:1 bis 30:1 mit einem Härterkonzentrat, dadurch gekennzeichnet, dass ein Härterkonzentrat gemäss Anspruch 19 verwendet wird.

21. Verwendung der Härtefixierbäder nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Verarbeitung von belichteten und entwickelten graphischen Photomaterialien, ferner von Röntgen- und Mikrofilmen.

Claims

1. An aqueous hardening fixing bath for processing photographic materials which have been exposed image-wise and developed, and suitable in particular for processing at temperatures above 30 °C, which contains 0.015 to 0.1 mol/l of a water-soluble aluminium salt and 0.05 to 0.4 mol/l of an alkali metal formate, alkaline earth metal formate or ammonium formate, the molar ratio of formate ($\text{HCOO}^\ominus$) to aluminium ion (Al^{3+}) being (4 to 2):1.

2. A hardening fixing bath according to claim 1, wherein the water-soluble aluminium salt is aluminium sulfate, aluminium nitrate, an alum or, in particular, aluminium chloride.

3. A hardening fixing bath according to claim 1, wherein the formate is sodium formate.

4. A hardening fixing bath according to claim 1, which contains, as further constituents, an alkali metal thiosulfate or ammonium thiosulfate, alkali metal salts or ammonium salts of sulfurous acid, alkali metal metabisulfites, and/or compounds which regulate the pH value.

5. A hardening fixing bath according to claim 4, wherein the compounds which regulate the pH value are salts of acetic acid and of boric acid and/or, preferably, alkanolamines or morpholine.

6. A hardening fixing bath according to claim 5, wherein the alkanolamines are mono-, di- or tri-ethanolamine.

7. A hardening fixing bath according to claims 1 to 6, which has a pH value between 3.8 and 5.0.

8. A hardening fixing bath according to claim 1, which contains 0.15 to 0.2 mol/l of the formate and 0.05 to 0.06 mol/l of the aluminium salt.

9. An aqueous hardening fixing bath for processing image-wise exposed and developed photographic materials, in particular suitable for processing at temperatures above 30°C, which bath contains 0.015 to 0.1 mol/l of aluminium formate.

10. An aqueous hardening fixing bath concentrate for the preparation of a hardening fixing bath according to any one of claims 1 to 8 by diluting with water in the ratio of 1:10 to 1:30, and containing a water-soluble aluminium salt and, as substances which regulate the pH value, salts of boric acid or acetic acid and/or an alkanolamine and optionally a salt of sulfurous acid, the pH value of the concentrate being between 3.5 and 4.5, which concentrate additionally contains an alkali metal formate, an alkaline earth formate or an ammonium formate, such that the molar ratio of formate ions to aluminium ions is from (4 to 2):1.

11. An aqueous hardening fixing bath concentrate for the preparation of a hardening fixing bath according to claim 9 by dilution with water in the ratio of 1:10 to 1:30, and containing as substances which regulate the pH value salts of boric acid or acetic acid and/or an alkanolamine and optionally a salt of sulfurous acid, which concentrate contains an aluminium formate.

12. A pulverulent hardener fixer which contains a water-soluble aluminium salt, as pH regulating substances salts of boric acid or acetic acid and/or an alkanolamine and optionally a salt of sulfurous acid, which hardener fixer additionally contains an alkali metal formate, an alkaline earth metal formate or an ammonium formate, such that the molar ratio of formate ions to aluminium ions is (4 to 2):1.

13. A pulverulent hardener fixer containing as pH regulating substances salts of boric acid or acetic acid and/or an alkanolamine and optionally a salt of sulfurous acid, which hardener fixer contains an aluminium formate.

14. A tabletted hardener fixer containing a water-soluble aluminium salt, as substances which regulate the pH value salts of boric acid and acetic acid and/or an alkanolamine and optionally a salt of sulfurous acid, and inert binders as well as swelling agents which cause the tablets to disintegrate in water, which hardener fixer additionally contains an alkali metal formate, an alkaline earth metal formate or an ammonium formate, such that the ratio of formate ions to aluminium ions is (4 to 2):1.

15. A tabletted hardener fixer containing as substances which regulate the pH value salts of boric acid and acetic acid and/or an alkanolamine and optionally a salt of sulfurous acid, and inert binders as well as swelling agents which cause the

tablets to disintegrate in water, which hardener fixer contains an aluminium formate.

16. The use of an aqueous hardening fixing bath concentrate, a pulverulent hardener-fixer or a tabletted hardener-fixer according to any one of claims 11, 13 or 15 for the preparation of an aqueous hardening fixing bath according to claim 9.

17. A process for the preparation of a ready-for-use aqueous hardening fixing bath according to any one of claims 1 to 8, by mixing a fixing bath containing an alkali metal thiosulfate or ammonium thiosulfate, an alkali metal salt or an ammonium salt of sulfurous acid, an alkali metabisulfite and substances which regulate the pH value, with the aqueous hardening fixing bath concentrate, the pulverulent hardener-fixer or the tabletted hardener-fixer, which process comprises the use of the aqueous hardening fixing bath concentrate, the pulverulent hardener-fixer or the tabletted hardener-fixer according to any one of claims 10, 12 or 14.

18. A process for the preparation of a ready-for-use aqueous hardening fixing bath according to claim 9, by mixing a fixing bath which contains an alkali metal thiosulfate or ammonium thiosulfate, an alkali metal salt or an ammonium salt of sulfurous acid, an alkali metabisulfite and substances which regulate the pH value, with the aqueous hardening fixing bath concentrate, the pulverulent hardener-fixer or the tabletted hardener-fixer which process comprises the use of the aqueous hardening-fixing bath concentrate, the pulverulent hardener-fixer or the tabletted hardener-fixer according to any one of claims 11, 13 or 15.

19. An aqueous concentrate containing a water-soluble aluminium salt, as substances which regulate the pH value salts of boric acid or acetic acid and/or an alkanolamine and optionally a salt of sulfurous acid, and having a pH value of 3.5 to 4.5, which concentrate gives a hardener fixing bath according to any one of claims 1 to 8 by mixing with a conventional fixing bath in the ratio of 1:10 to 1:30, wherein the water-soluble aluminium salt is present in a concentration of 0.6 to 1.3 mol/l and the concentrate additionally contains 2.2 to 4.4 mol/l of an alkali metal formate, an alkaline earth metal formate or an ammonium formate, such that the ratio of formate ions to aluminium ions is from (4 to 2):1.

20. A process for the preparation of a ready-for-use hardening fixing bath according to any one of claims 1 to 8, by mixing a fixing bath containing an alkali metal thiosulfate or ammonium thiosulfate, an alkali metal salt or ammonium salt of sulfurous acid, an alkali metal metabisulfite and substances which regulate the pH value, in a ratio of 10:1 to 30:1 with a hardener concentrate, which process comprises the use of a hardener concentrate according to claim 19.

21. The use of a hardener fixing bath according to any one of claims 1 to 9 for processing exposed and developed graphic films and graphic photographic materials and also X-ray films and microfilms.

Revendications

1. Bain fixateur durcissant aqueux pour le traitement de matériaux photographiques exposés conformément à une image et développés, convenant en particulier pour le traitement à des températures supérieures à 30 °C, caractérisé en ce qu'il contient 0,015 à 0,1 mole/l d'un sel d'aluminium soluble dans l'eau et 0,05 à 0,4 mole/l d'un formiate de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou d'ammonium, le rapport molaire des ions formiate (HCOO^-) aux ions aluminium (Al^{3+}) étant de (4 à 2):1.

2. Bain fixateur durcissant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient en tant que sel d'aluminium soluble dans l'eau du sulfate d'aluminium, du nitrate d'aluminium, un alun et en particulier du chlorure d'aluminium.

3. Bain fixateur durcissant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient en tant que formiate de métal alcalin du formiate de sodium.

4. Bain fixateur durcissant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient en tant qu'autres constituants un thiosulfate de métal alcalin ou d'ammonium, des sels de métal alcalin ou d'ammonium de l'acide sulfureux, des métabisulfites de métal alcalin et/ou des composés régulant le pH.

5. Bain fixateur durcissant selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il contient en tant que composés régulant le pH des sels de l'acide acétique et de l'acide borique et/ou de préférence des alcanolamines ou de la morpholine.

6. Bain fixateur durcissant selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il contient en tant qu'alcanolamines la mono-, la di- ou la triéthanolamine.

7. Bain fixateur durcissant selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il présente un pH compris entre 3,8 et 5,0.

8. Bain fixateur durcissant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient 0,15 à 0,2 mole/l du formiate et 0,05 à 0,06 mole/l du sel d'aluminium.

9. Bain fixateur durcissant aqueux pour le traitement de matériaux photographiques exposés conformément à une image et développés, convenant en particulier pour le traitement à des températures supérieures à 30 °C, caractérisé en ce qu'il contient 0,015 à 0,1 mole/l de formiate d'aluminium.

10. Concentré aqueux de bain fixateur durcissant, contenant un sel d'aluminium soluble dans l'eau, en tant que substances régulant le pH des sels de l'acide borique ou de l'acide acétique et/ou une alcanolamine et éventuellement un sel de l'acide sulfureux, et présentant un pH de 3,5 à 4,5, pour la préparation de bains fixateurs durcissants selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 par dilution avec le l'eau dans un rapport 1:10 à 1:30, caractérisé en ce qu'il contient en outre un formiate de métal alcalin, de métal alcalino-

terreux ou d'ammonium, le rapport molaire des ions formiate aux ions aluminium étant de (4 à 2):1.

11. Concentré aqueux de bain fixateur durcissant, contenant en tant que substances régulant le pH des sels de l'acide borique ou de l'acide acétique et/ou une alcanolamine et éventuellement un sel de l'acide sulfureux, et présentant un pH de 3,5 à 4,5, pour la préparation de bains fixateurs durcissants selon la revendication 9 par dilution avec de l'eau dans le rapport 1:10 à 1:30, caractérisé en ce qu'il contient du formiate d'aluminium.

12. Fixateur durcissant pulvérulent, contenant un sel d'aluminium soluble dans l'eau, en tant que substances régulant le pH des sels de l'acide borique ou de l'acide acétique et/ou une alcanolamine et éventuellement un sel de l'acide sulfureux, caractérisé en ce qu'il contient en outre un formiate de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou d'ammonium, le rapport molaire des ions formiate aux ions aluminium étant de (4 à 2):1.

13. Fixateur durcissant pulvérulent, contenant en tant que substances régulant le pH des sels de l'acide borique ou de l'acide acétique et/ou une alcanolamine et éventuellement un sel de l'acide sulfureux, caractérisé en ce qu'il contient du formiate d'aluminium.

14. Fixateurs durcissants en comprimés contenant un sel d'aluminium soluble dans l'eau, en tant que substances régulant le pH des sels de l'acide borique et de l'acide acétique et/ou une alcanolamine et éventuellement un sel de l'acide sulfureux et des agents gonflants ainsi que des liants inertes, qui provoquent la décomposition des comprimés dans l'eau, caractérisés en ce qu'ils contiennent en outre un formiate de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou d'ammonium, le rapport molaire des ions formiate aux ions aluminium étant de (4 à 2):1.

15. Fixateurs durcissants en comprimés, contenant en tant que substances régulant le pH des sels de l'acide borique et de l'acide acétique et/ou une alcanolamine et éventuellement un sel de l'acide sulfureux et des agents gonflants ainsi que des liants inertes, qui provoquent la décomposition des comprimés dans l'eau, caractérisés en ce qu'ils contiennent du formiate d'aluminium.

16. Utilisation des concentrés aqueux de bains fixateurs durcissants, des fixateurs durcissants pulvérulents ou en comprimés selon l'une quelconque des revendications 11, 13 ou 15, pour la préparation de bains fixateurs durcissants aqueux selon la revendication 9.

17. Procédé pour la préparation d'un bain fixateur durcissant aqueux prêt à l'emploi selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, par mélange d'un bain fixateur contenant un thiosulfate de métal alcalin ou d'ammonium, un sel de métal alcalin ou d'ammonium de l'acide sulfureux, un métabisulfite alcalin et des substances régulant le pH, à des concentrés aqueux de bain fixateur durcissant, ou à des fixateurs durcissants pulvérulents ou en comprimés, caractérisé en ce qu'on utilise les concentrés aqueux de bains fixateurs durcis-

sants ainsi que les fixateurs durcissants pulvérulents ou en comprimés selon l'une quelconque des revendications 10, 12 ou 14.

18. Procédé pour la préparation d'un bain fixateur durcissant aqueux prêt à l'emploi selon la revendication 9, par mélange d'un bain fixateur contenant un thiosulfate de métal alcalin ou d'ammonium, un sel de métal alcalin ou d'ammonium de l'acide sulfureux, un métabisulfite alcalin et des substances régulant le pH, à des concentrés aqueux de bains fixateurs durcissants, ou à des fixateurs durcissants pulvérulents ou en comprimés, caractérisé en ce qu'on utilise les concentrés aqueux de bains fixateurs durcissants ainsi que les fixateurs durcissants pulvérulents ou en comprimés selon l'une quelconque des revendications 11, 13 ou 15.

19. Concentré aqueux, contenant un sel d'aluminium soluble dans l'eau, en tant que substance régulant le pH des sels de l'acide borique ou de l'acide acétique et/ou une alcanolamine et éventuellement un sel de l'acide sulfureux, et présentant un pH de 3,5 à 4,5, lequel, par mélange à un bain fixateur courant dans le rapport de 1:10 à

1:30, conduit à un bain fixateur durcissant selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le sel d'aluminium soluble dans l'eau est présent à une concentration de 0,6 à 1,3 mole/l, et que le concentré contient en outre 2,2 à 4,4 mole/l d'un formiate de métal alcalino-terreux, de métal alcalin ou d'ammonium, le rapport molaire des ions formiate aux ions aluminium étant de (4 à 2):1.

20. Procédé pour la préparation d'un bain fixateur durcissant prêt à l'emploi selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 par mélange d'un bain fixateur contenant un thiosulfate de métal alcalin ou d'ammonium, un sel de métal alcalin ou d'ammonium de l'acide sulfureux, un métabisulfite alcalin et des substances régulant le pH, à un concentré durcisseur dans un rapport de 10:1 à 30:1, caractérisé en ce qu'est utilisé un concentré durcisseur selon la revendication 19.

21. Utilisation des bains fixateurs durcissants selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour le traitement de matériaux photographiques exposés et développés, et aussi de films radiographiques et de microfilms.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

10