

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **80102693.1**

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **G 03 C 5/38, G 03 C 5/36,**  
**G 03 C 5/39**

⑱ Anmeldetag: **14.05.80**

③⑨ Priorität: **16.05.79 CH 4554/79**  
**26.06.79 CH 5953/79**

⑦① Anmelder: **CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach,**  
**CH-4002 Basel (CH)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.01.81**  
**Patentblatt 81/1**

⑦② Erfinder: **Libicky, Arnost, Dr., rte du Châtelet 9,**  
**CH-1723 Marly (CH)**  
Erfinder: **Meier, Max, Dr., Burgbühl, CH-1713 St. Antoni**  
**(CH)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL**  
**SE**

⑦④ Vertreter: **Berg, Wilhelm, Dr. et al, Dr. Berg, Dipl.-Ing.**  
**Stapf, Dipl.-Ing. Schwabe, Dr. Dr. Sandmair**  
**Mauerkircherstrasse 45, D-8000 München 80 (DE)**

⑤④ **Wässrige Härtefixierbäder zur Verarbeitung photographischer Materialien, deren Herstellung und Verwendung, wässrige Härtefixierbadkonzentrate, pulverförmige und tablettierte Härtefixierer und deren Verwendung, und wässrige Härtekonzentrate.**

⑤⑦ Wässriges Härtefixierbad für die Verarbeitung bildmässig belichteter und entwickelter photographischer Materialien, insbesondere geeignet für die Verarbeitung bei Temperaturen von über 30 °C, mit einem Gehalt von 0,015 bis 0,1 Mol/l eines wasserlöslichen Aluminiumsalzes und 0,05 bis 0,4 Mol/l eines Alkali- oder Erdalkalimetall oder Ammoniumformiats.

Diese Härtefixierbäder sind insbesondere zur Schnellverarbeitung photographischer Filmmaterialien geeignet.

**EP 0 021 005 A1**

CIBA-GEIGY AG  
Basel (Schweiz)

Case 8-12356/1+2/+

BEZEICHNUNG GEÄNDERT  
siehe Titelseite

Härtefixierbäder zur Verarbeitung photographischer Materialien

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 dreier- 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) bekannt geworden. Gemäss der amerikanischen Patentschrift 2 327 004 werden für Härtefixierbäder wasserlösliche Aluminium- neben Zirkoniumsalzen verwendet.

Eine Schwierigkeit bei der Verwendung von Aluminiumsalzen besteht darin, dass diese nur in saurerwässriger 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 Thio-schwefelsäure 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 Oxysäuren, wie Citronen- Aepfel- 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 Härtereaktion 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-, Erdalkali- oder Ammoniumformiat, wobei das Molverhältnis Formiat ( $\text{HCOO}^-$ ) zu Aluminiumion ( $\text{Al}^{3+}$ ) (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.  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , infrage 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 Isopropanolamine, die Amine des primären, sekundären oder tertiären Butanols sowie Morpholin.

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 Ammoniumsalz der Ameisensäure, wobei das Molverhältnis von Formiat zu Aluminiumionen zwischen (4 bis 2) : 1 liegt, ferner als pH-Wert regulierende Substanzen und Puffer, 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 1000-fache 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, Carboxymethyloxyäthylcellulose);

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 Filmen und 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 Puffersubstanzen, 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 Ammoniumsalzes der Ameisensäure, wobei das Molverhältnis von Formiat- zu Aluminiumionen zwischen (4 bis 2) : 1 beträgt, ferner als pH-regulierende Substanzen und Puffer, Salze der Borsäure oder Essigsäure und/oder ein Alkanolamin und gegebenenfalls ein Salz der schwefligen Säure enthält, wobei die Menge der Puffersubstanzen 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 Härterfixierbäder, die Beispiele 12 bis 17 Konzentrate zur Herstellung gebrauchsfähiger Härtefixierbäder.

Beispiel 1:

Natriumsulfit, wasserfrei, 100 %	7,9 g
Natriumhydroxid, 98 %	3,2 g
Aethanolamin	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	
	<hr/>
	1155,0 g

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

Beispiel 2:

Natriumsulfit, wasserfrei, 100 %	7,9 g
Aethanolamin	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
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 3,80

Beispiel 3:

Natriumsulfit, wasserfrei, 100 %	7,9 g
Natriumhydroxid, 98 %	23,4 g
Aethanolamin	4,3 g
Borsäure	33,9 g
Natriummetabisulfit, 96 %	5,9 g
Natriumacetat, wasserfrei	11,6 g
Natriumformiat	11,6 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	

Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 5,00

- unter gleichzeitiger Mitverwendung von Stickstofffreien mehrwertigen Alkoholen erhalten werden können. Geeignete mehrwertige Säuren sind beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Hexahydrophthalsäure. Geeignete Stickstoff-freie mehrwertige Alkohole zur Herstellung der Polyester sind beispielsweise Ethylenglykol, Tetramethylenglykol, Hexamethylenglykol, Neopentylglykol und Trimethylolpropan.
- 5
3. Tertiären Aminstickstoff aufweisende Polyetherpolyole des Molekulargewichtsbereichs 300 - 4000, vorzugsweise 800 - 2000, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxilierung von stickstoffhaltigen Startermolekülen erhalten werden können. Geeignete stickstoffhaltige Startermoleküle sind beispielsweise die oben beispielhaft genannten Aminoalkohole, Amine oder mindestens 2 N-H-Bindungen aufweisende Amine wie z.B. Ethylendiamin, Anilin, Toluylendiamin oder Hexamethylendiamin. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyether sind beispielsweise Ethylenoxid oder Propylenoxid. Besonders bevorzugt werden die Propoxilierungsprodukte der genannten Stickstoff-haltigen Startermoleküle eingesetzt.
- 10
- 15
- 20

Aus den DE-Offenlegungsschriften 2 737 670 und 2 737 671 ist es bekannt, die Beständigkeit spezieller Polyurethanschäumstoffe gegen Witterungs- und Lichteinflüsse durch bestimmte Lichtschutzmittel zu erreichen (siehe in diesem Zusammenhang auch "Die

25

Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme", J. Voigt, Springer Verlag (1966)). Derartige an sich bekannte Lichtschutzmittel für Polyurethanschaumstoffe sind z.B.:

5 I) Piperidinderivate

4-Benzoyloxy-, 4-Salicyloyloxy-, 4-Capryloxy-,  
4-Stearoyloxy-, 4-( $\beta$ -3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyloxy)-, 4-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin;  
10 4-Benzoyloxy-, 4-Salicyloyloxy-, 4-Stearoyloxy- und 4-tert.-Butylbenzoyl-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin; Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-suberat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-dodecandioat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-sebacat;  
15 4-Capryloyloxy-1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin; 4-Capryloyloxy-1-allyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin; 4-Benzoylamido-, 4-Acryloxyamido- und 4-Stearoylamido-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.  
20

2,4,6-Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyloxy)-s-triazin, 2,4,6-Tris-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyloxy)-s-triazin, 2,4,6-Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)-s-triazin, 2,2,6,6-Tetramethyl-4- $\beta$ -cyanoethoxy-piperidin, 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-lauroyloxy-piperidin und Triacetonaminoxim.  
25

Beispiel 8:

Natriumsulfit, wasserfrei, 100 %	7,9 g
Natriumhydroxid, 98 %	3,2 g
Aethanolamin	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
Aethanolamin	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
Aethanolamin	4,3 g
Borsäure	33,9 g
Natriummetabisulfit, 96 %	5,9 g
Natriumacetat, wasserfrei	11,6 g
Ammoniumformiat ( $\text{HCOONH}_4$ )	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
Aethanolamin	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, $\text{Na}_2\text{SO}_3$	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
Natriummetabisulfit	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

Kaliumkarbonat	50	g
Natriumsulfit (wasserfrei)	50	g
Kaliumbromid	5	g

Hydrochinon	50	g
Aethylenglykolmonoäthyläther (Aethylcallosolve) 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 (DTPA)	0,5	g
Aethylendiamintetraessigsäure- Natriumsalz (Sequestrene Na <sub>4</sub> )	1,5	g
Kaliumhydroxyd	16,1 -	17,6 g
Deionisiertes Wasser	ad 1 Liter	
pH-Wert des Bades: 10,50		
<u>Stoppbad</u>		

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 Härtefixierbads 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 Formiat ( $\text{HCOO}^-$ ) zu Aluminiumion ( $\text{Al}^{3+}$ ) (4 bis 2) : 1 beträgt.
2. Härtefixierbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Aluminiumsalz Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, ein Alaun und insbesondere Aluminiumchlorid ist.
3. Härtefixierbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Formiat Natriumformiat ist.
4. Härtefixierbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als weitere Bestandteile ein Alkalimetall- oder Ammoniumthiosulfat, Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der schwefligen Säure, Alkalimetallmetabisulfite, Verbindungen mit Pufferwirkung sowie den pH-Wert regulierende Verbindungen enthält.
5. Härtefixierbad nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Puffer und die den pH-Wert regulierenden Verbindungen Salze der Essigsäure und der Borsäure und/oder vorzugsweise Alkanolamine oder Morpholin sind.
6. Härtefixierbad nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkanolamine Mono-, Di- oder Triäthanolamin sind.

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 Formiats und 0,05 bis 0,06 Mol/l des Aluminiumsalzes enthält.
9. Härtefixierbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,015 bis 0,1 Mol/l Aluminiumformiat enthält.
10. Wässriges Härtefixierbadkonzentrat, 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 ein wasserlösliches Aluminiumsalz und ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalz der Ameisensäure, wobei das Molverhältnis von Formiat zu Aluminiumionen zwischen (4 bis 2) : 1 liegt, ferner als pH-Wert regulierende Substanzen und Puffer, Salze der Borsäure oder Essigsäure und/oder ein Alkanolamin und gegebenenfalls ein Salz der schwefligen Säure enthält und der pH-Wert des Konzentrats zwischen 3,5 und 4,5 liegt.
11. Wässriges Härtefixierbadkonzentrat, zur Herstellung von Härtefixierbädern nach Anspruch 9 durch Verdünnen mit Wasser im Verhältnis 1 : 10 bis 1 : 30, dadurch gekennzeichnet, dass es Aluminiumformiat, als pH-Wert regulierende Substanzen und Puffer Salze der Borsäure oder Essigsäure und/oder ein Alkanolamin und gegebenenfalls ein Salz der schwefligen Säure enthält und der pH-Wert des Konzentrats zwischen 3,5 und 4,5 liegt.
12. Pulverförmiger Härtefixierer, dadurch gekennzeichnet, dass er ein wasserlösliches Aluminiumsalz und ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalz der Ameisensäure, wobei das Molverhältnis von Formiat zu Aluminiumionen zwischen (4 bis 2) : 1 liegt, ferner als pH-Wert regulierende Substanzen und Puffer, Salze der Bor-

säure oder Essigsäure und/oder ein Alkanolamin und gegebenenfalls ein Salz der schwefligen Säure enthält...

13. Pulverförmige Härtefixierer, dadurch gekennzeichnet, dass sie Aluminiumformiat, als pH-Wert regulierende Substanzen und Puffer Salze der Borsäure und Essigsäure und/oder ein Alkanolamin und gegebenenfalls ein Salz der schwefligen Säure enthalten.

14. Tablettierte Härtefixierer, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein wasserlösliches Aluminiumsalz und ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalz der Ameisensäure, wobei das Molverhältnis von Formiat zu Aluminiumionen zwischen (4 bis 2) : 1 liegt, ferner als pH-Wert regulierende Substanzen und Puffer 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, enthalten.

15. Tablettierte Härtefixierer, dadurch gekennzeichnet, dass sie Aluminiumformiat, als pH-Wert regulierende Substanzen und Puffer 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, 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 Härtefixierbads nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Alkalimetall- oder Ammoniumthiosulfat, ein Alkalimetall- oder Ammoniumsalz der schwefligen Säure, ein Alkalimetabisulfit und Puffersubstanzen enthaltendes Fixierbad mit den

wässrigen Härtefixierbadkonzentraten, den pulverförmigen oder tablettierte Härtefixierern nach einem der Ansprüche 10, 12 oder 14 vermischt.

18. Verfahren zur Herstellung eines gebrauchsfertigen wässrigen Härtefixierbads nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Alkalimetall- oder Ammoniumthiosulfat, ein Alkalimetall- oder Ammoniumsalz der schwefligen Säure, ein Alkalimetabisulfit und Puffersubstanzen enthaltendes Fixierbad mit den wässrigen Härtefixierbadkonzentraten, den pulverförmigen oder tablettierte Härtefixierern nach einem der Ansprüche 11, 13 oder 15 vermischt.

19. Wässriges Konzentrat, 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 es 0,6 bis 1,3 Mol/l eines wasserlöslichen Aluminiumsalzes, 2,2 bis 4,4 Mol/l eines Erdalkalimetall-, Alkalimetall- oder Ammoniumsalzes der Ameisensäure, wobei das Molverhältnis von Formiat- zu Aluminiumionen zwischen (4 bis 2) : 1 liegt, ferner als pH-Wert regulierende Substanzen und Puffer, Salze der Borsäure oder Essigsäure und/oder ein Alkanolamin und gegebenenfalls ein Salz der schwefligen Säure enthält und der pH-Wert der wässrigen Konzentratlösung zwischen 3,5 und 4,5 liegt.

20. Verfahren zur Herstellung eines gebrauchsfertigen Härtefixierbads nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Alkalimetall- oder Ammoniumthiosulfat, ein Alkalimetall- oder Ammoniumsalz der schwefligen Säure, ein Alkalimetabisulfit und Puffersubstanzen enthaltendes Fixierbad in einem Verhältnis von 10 : 1 bis 30 : 1 mit einem Härterkonzentrat gemäss Anspruch 19 vermischt.

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



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0021005

Nummer der Anmeldung

EP 80102693.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	US - A - 4 046 570 (FIERENS) + Gesamt + & FR-A1-2 314 516 --	1	G 03 C 5/38 G 03 C 5/36 G 03 C 5/39
D	US - A - 2 378 247 (RUSSELL) + Gesamt + --	1	
	US - A - 2 387 000 (ALBURGER) + Gesamt + --	1	
	US - A - 2 174 494 (BARNES) + Gesamt + ----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			G 03 C
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mchtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 18-07-1980	Prüfer SALTEN