

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①

Veröffentlichungsnummer:

**0 224 177
A2**

②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②

Anmeldenummer: 86115953.1

⑤

Int. Cl.4: **G03C 5/39** , **G03C 7/40**

②

Anmeldetag: 18.11.86

③

Priorität: 29.11.85 DE 3542233

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.06.87 Patentblatt 87/23

⑧

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

⑦

Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦

Erfinder: **Wernicke, Ubbo, Dr.**
Rather Mauspfad 21
D-5000 Köln 91(DE)
Erfinder: **Kruck, Peter, Dr.**
Leopold-Gmelin-Strasse 72
D-5000 Köln 80(DE)

⑤

Wässriges Bad und Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften fotografischer Aufzeichnungsmaterialien.

⑤

Ein wässriges Bad mit einem Netzmittel, welches zusätzlich ein Polymer mit sulfonsäuresubstituierten aromatischen Ringen enthält, reduziert die elektrostatische Aufladung damit behandelter Gegenstände.

EP 0 224 177 A2

Wäßriges Bad und Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften fotografischer Aufzeichnungsmaterialien

Die Erfindung betrifft ein wäßriges Bad und ein Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften fotografischer Aufzeichnungsmaterialien.

Ein großes Problem bei der Verarbeitung fotografischer Aufzeichnungsmaterialien ist deren elektrostatische Aufladung. Hierdurch kommt es z.B. zur verstärkten Ablagerung von Staub auf den Aufzeichnungsmaterialien. Dieses ist besonders dann kritisch, wenn sich der Staub auf Filme niedersetzt, die vergrößert werden sollen. Derartige Staub verursacht beim Vergrößern helle Flecken. Dieses ist insbesondere bei großformatiger Vergrößerung außerordentlich unerwünscht. Um eine derartige Staubablagerung zu verhindern, ist die Verwendung von Reinigungsbürsten, Ultraschallreinigung, Ionisation der Luft durch radioaktive Strahlung, Verwendung spezieller "Reinigungsvliese", und die Verwendung spezieller Lacke bekannt.

Die Bandbreite der angewendeten Hilfsmaßnahmen zeigt einerseits die Größe und Bedeutung des Problems. Sie zeigt andererseits aber auch, daß es noch keine wirklich befriedigende Lösung für dieses Problem gibt; eine Lösung nämlich, die einfach, sicher und wirksam ist und sich deshalb in der fotografischen Praxis durchgesetzt hat.

Üblicherweise werden fotografische Bilder nach Abschluß der Entwicklung und Fixage Schlußbädern zur Verbesserung ihrer Eigenschaften unterworfen. Es ist bereits bekannt, in den Schlußbädern Netzmittel und gegebenenfalls stabilisierende Zusätze zu verwenden, siehe US-A-3 369 896, DE-B 1 124 350 und EP-A-29 722. In der DE-A-3 123 771 sind Stabilisierbäder angegeben, welche eine Phosphonsäure und ein Fungizid sowie Formaldehyd enthalten. Aus der DE-A 3 412 857 sind Stabilisierbäder bekannt, die Metallionen, Chelatbildner und Fungizide enthalten. Aus der US-A 3 719 493 sind Bäder mit Komplexbildner und Formaldehyd bekannt.

Aus der US-A 3 719 493 ist bekannt, viskose Verarbeitungsflüssigkeiten einzusetzen, z.B. viskose Wässerungsbäder. Hierzu werden Verdicker wie Polystyrolsulfonsäure verwendet. Eines der angegebenen Schlußbäder enthält einen Verdicker, Formalin und Ethylendiamintetraessigsäure. Aus der japanischen Anmeldung 49 90 129 sind Stabilisierbäder mit Weinsäure und Polystyrolsulfonsäure bekannt, die die Stabilität von Farbbildern verbessern sollen.

Gemäß der DE-PS 1 919 858 und der US-A-3 545 970 sollen Wasserflecken auf fotografischen Materialien durch Verwendung von Siloxanen in Schlußbädern vermieden werden. Gemäß der DE-PS 2 509 934 wird der dynamische Reibungskoeffizient von Filmen verringert durch Verwendung eines Bades, welches ein Netzmittel und ein Polymethylsiloxan enthält.

Es ist auch schon bekannt, zur Vermeidung statischer Aufladungen sogenannte Antistatikbäder zu verwenden. Die hiermit erzielbaren Effekte sind aber unbefriedigend. Eine höhere Dosierung der verwendeten Wirksubstanz zur Erzielung von etwas besseren Wirkungen ist nicht realisierbar, weil höhere Substanzkonzentrationen im Schlußbad zu Rückständen und Flecken auf den Filmen führen, die auf den Kopien sichtbar werden und demnach genau so gravierend und störend sind wie Staubpartikel, die sie verhindern sollten.

Damit zeigt sich sofort der äußerst begrenzte Spielraum, der für nachträgliche antistatische Ausrüstung von Filmen gegeben ist:

a) Unwirksamkeit wegen zu geringer Wirkstoffkonzentration oder

b) Unbrauchbarkeit durch Rückstandsbildung bei an sich wirksamer Konzentration.

Immer wieder zeigte sich, daß Substanzen mit antistatischer Wirkung entweder die notwendige Netzmittelwirkung des Schlußbades beeinträchtigen und deshalb zu Wasserflecken führten, oder daß die notwendigen Konzentrationen der Antistatik Wirksubstanz so hoch waren, daß diese Substanzen selbst zu untolerierbaren Rückständen auf den Filmen beim Trocknen führen.

Der Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, die elektrostatische Aufladung von Gegenständen, insbesondere von fotografischen Aufzeichnungsmaterialien zu vermindern.

Gegenstand der Erfindung ist ein wäßriges Bad mit einem Netzmittel, welches zusätzlich ein Polymer mit sulfonsäuresubstituierten aromatischen Ringen enthält.

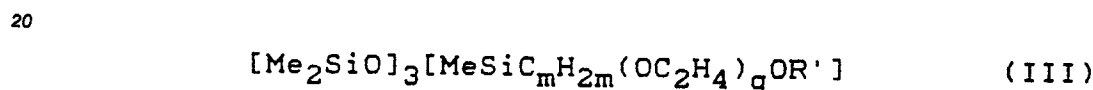
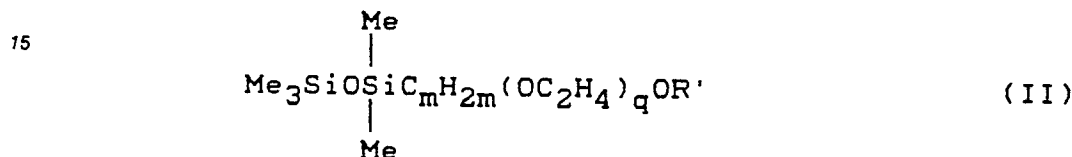
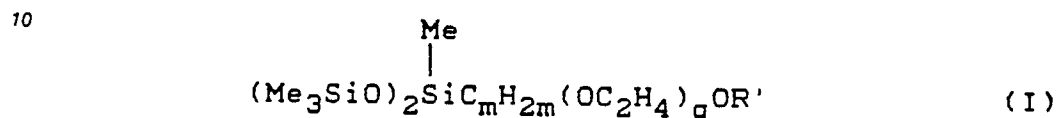
Unter einem wäßrigen Bad wird vorzugsweise ein Bad ohne Verdicker verstanden.

Besonders bevorzugte Polymere leiten sich von Vinylaromaten ab, ein besonders bevorzugtes Polymer ist Polystyrolsulfonsäure. Ein derartiges Polymer, insbesondere Polystyrolsulfonsäure wird vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1 bis 4,0 g pro Liter, insbesondere von 0,5 bis 2,0 g pro Liter eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäß zu verwendende Netzmittel eine siliciumhaltige Verbindung. Besonders bevorzugte Netzmittel enthalten eine Alkoxypoly(ethylenoxy)-siloxangruppe und 1 bis 4 Methylsiloxyl-, Ethylsiloxyl-oder gemischte methyl-und ethylsubstituierte Siloxylgruppen, haben ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 300 bis etwa 1000 und enthalten etwa 10

5 bis etwa 15 Gew.-% Silicium.

Besonders bevorzugt sind die aus der DE-A-19 19 858 und der US-A-35 45 970 bekannten Siloxane. Besonders bevorzugte Siloxane sind diejenigen der allgemeinen Formeln



25 worin bedeuten:

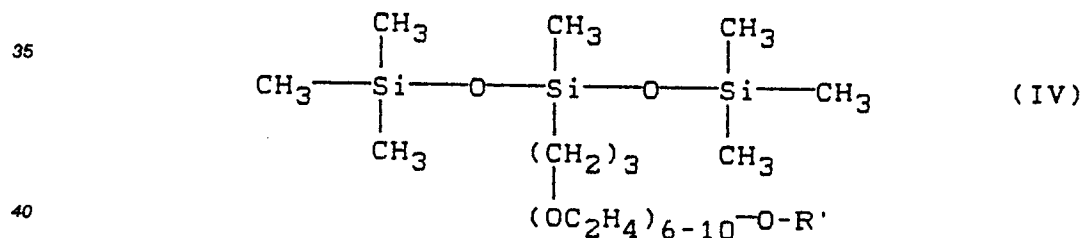
q eine ganze Zahl, vorzugsweise 4 bis 12,

Me eine Methylgruppe

m eine ganze Zahl, insbesondere 2 bis 4

30 R' eine Alkylgruppe mit 1 bis einschließlich 4 Kohlenstoffatomen, d.h. eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-oder Butylgruppe.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von Siloxanen der allgemeinen Formel



erwiesen, in der R' eine kurzkettinge Alkyl-, insbesondere Methyl-oder Ethylgruppe ist.

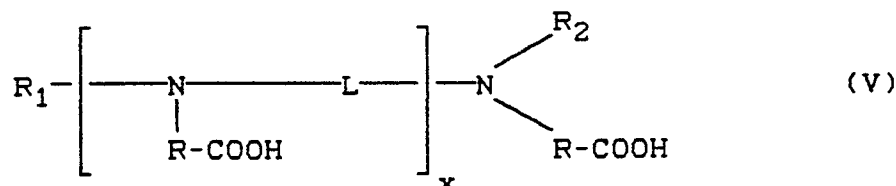
45 Die Siloxane können in verschiedenen Konzentrationen verwendet werden, besonders bevorzugt sind 0,05 bis 2 g pro Liter, insbesondere 0,1 bis 0,5 g pro Liter.

Andere geeignete Netzmittel, die gegebenenfalls zusammen mit den zuvor erwähnten Netzmitteln verwendet werden können, sind beispielsweise Saponin, Kaliumsalze von Alkenylbernsteinsäureestern, alkylierte Arylsulfonsäuren, Polyethylenoxiderivate von verzweigten Alkylphenolen oder Salze perfluorierter Carbonsäuren. Spezielle derartige Netzmittel sind beispielsweise Octylphenoxypolyethoxyethanol und

50 Nonylphenoxypolyethoxyethanol.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist zusätzlich ein Chelatbildner im Bad enthalten, z.B. Verbindungen der folgenden Formel:

55



worin bedeuten:

L gegebenenfalls substituiertes Alkylen, z.B. Hydroxyalkylen, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylen oder ein durch ein oder mehrere Heteroatome, wie Sauerstoff, unterbrochenes Alkylen,

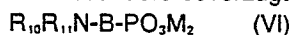
x 0, 1 oder 2,

R niederes Alkylen, z.B. Methylen und Ethylen einschließlich eines substituierten niederen Alkylens z.B. Alkylen substituiert durch Alkyl, Aryl, Aralkyl, einschließlich substituiertes Alkyl, Aryl und Aralkyl und R₁ und R₂ (gleich oder verschieden) Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes niederes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl; Beispiele für substituierte Alkylgruppen, die für R₁ und für R₂ stehen sind Alkyl substituiert mit Hydroxyl, Halogen, Alkoxy, Carbamoyl, Amino, Amino substituiert z.B. Dihydroxy-alkylamino, Epoxy, Carboxy, Sulfo, Phosphono, Mercapto, Alkylmercapto, Alkoxy-carbonyl, ein Stickstoff enthaltender heterocyclischer Ring, z.B. Pyridyl; Beispiele für substituierte Arylgruppen und Aralkylgruppen, die für R₁ und/oder R₂ stehen sind: Aryl und Aralkyl substituiert durch Hydroxy, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Nitro, Carboxyl und Sulfo.

Als Beispiele für Polyaminopolycarbonsäuren die der obigen allgemeinen Formel entsprechen, sind:

- 1.1 Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure
- 1.2 1,2-Propylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure
- 1.3 Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetrapropionsäure
- 1.4 N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin-N,N',N'-triessigsäure
- 1.5 N-(2-Hydroxypropyl)-ethylendiamin-N,N',N'-triessigsäure
- 1.6 N-(2,3-Dihydroxypropyl)-ethylendiamin-N,N',N'-triessigsäure
- 1.7 N,N'-Di-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin-N,N'-diessigsäure
- 1.8 Diethylentriamin-N,N,N",N"-pentaessigsäure
- 1.9 Nitrilotriessigsäure
- 1.10 Ethylendiamin-N,N'-di-(o-hydroxyphenylessigsäure)
- 1.11 Di-(2-hydroxyethyl)-aminoessigsäure
- 1.12 2-Hydroxyethyl-amino-diessigsäure
- 1.13 1,2-Aminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäure
- 1.14 2,3-Dihydroxypropyl-aminodiessigsäure
- 1.15 Ethylenglykol-bis(2-aminoethyl)-N,N,N',N'-tetraessigsäure
- 1.16 N,N'-Di-[3-di-(2-hydroxyethyl)-amino-2-hydroxypropyl]-ethylendiamin-N,N'-diessigsäure
- 1.17 N-(2-Hydroxyethyl)-N'-(α-pyridinomethyl)-ethylendiamin-N,N'-diessigsäure
- 1.18 N-(2-Hydroxyethyl)-N'-phosphonomethyl-ethylendiamin-N,N'-diessigsäure
- 1.19 N-(2,3-Dihydroxypropyl)-N'-(2-sulfoethyl)-ethylendiamin-N,N'-diessigsäure
- 1.20 N-(2-Mercapto-1-carboxy-ethyl)-N'-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin-N,N'-diessigsäure
- 1.21 N-(3,5-Dichlor-4-hydroxy-benzyl)-N'-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin-N,N'-diessigsäure
- 1.22 2-Hydroxy-propylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure

Besonders bevorzugte Chelatbildner sind Phosphonsäuren entsprechend folgender Formel (VI)



in der

M ein Wasserstoffatom oder ein wasserlöslich machendes Kation, beispielsweise ein Alkalimetallatom, z.B. ein Natrium- oder Kaliumatom, eine Ammonium-, Pyridinium-, Triethanolammonium- oder Triethylammoniumgruppe,

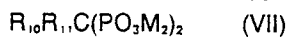
B ein gegebenenfalls substituiertes Bindeglied, insbesondere (CH₂)_n, wobei n eine ganze Zahl, vorzugsweise 1 oder 2 ist, oder eine substituierte Alkylengruppe

R₁₀, R₁₁ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine gegebenenfalls substituierte Carbamoylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Butylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, z.B. eine Phenyl-, o-, m- und p-Tolyl-, o- und p-Carboxyphenylgruppe sowie deren wasserlösliche Salze, wie z.B. die Natrium- und Kaliumsalze, eine gegebenenfalls substituierte Aralkylgruppe mit vorzugsweise 7 bis 9 Kohlen-

stoffatomen, z.B. eine Benzyl- β -phenethyl-oder o-Acetamidobenzylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte alicyclische Gruppe mit vorzugsweise 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. eine Cyclohexyl-oder Cyclopentylgruppe, oder einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest, z.B. eine Heterocyclalkylgruppe, z.B. eine Morpholin-, Pyrrolidylalkyl-, Benzthiazolylmethyl-oder Tetrahydrochinolylmethylgruppe bedeuten.

- 5 R_{10} und R_{11} können, insbesondere dann, wenn sie eine Alkylgruppe bedeuten, mit wenigstens einer Hydroxylgruppe-, $-\text{PO}_3\text{M}_2$ -, $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{M}_2$ -oder $-\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{PO}_3\text{M}_2$ -Gruppe, weiter substituiert sein, wobei M die oben angegebene Bedeutung hat.

Ganz besonders bevorzugte Chelatbildner entsprechen der folgenden Formel (VII)

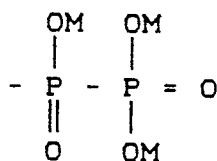


- 10 worin

R_{10} , R_{11} und M die unter Formel (VI) angegebene Bedeutung haben.

Unter erfindungsgemäß zu verwendenden Phosphonsäuren werden auch derartige verstanden, die statt einer PO_3M_2 -Gruppe eine kondensierte Phosphonsäuregruppierung, z.B. der folgenden Struktur

15



20

aufweisen.

Besonders bevorzugte Phosphonsäuren der Formel (VII) sind:

25

30

35

40

45

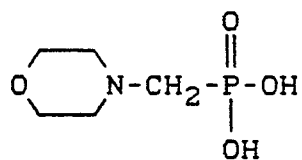
50

55

5

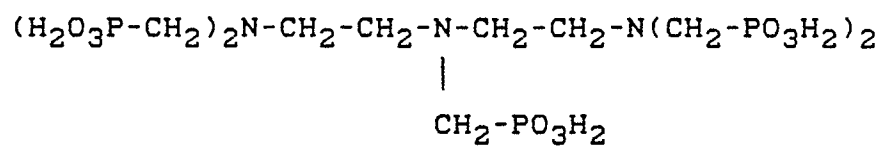
10

2.1



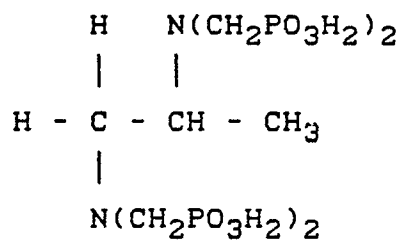
15

2.2



20

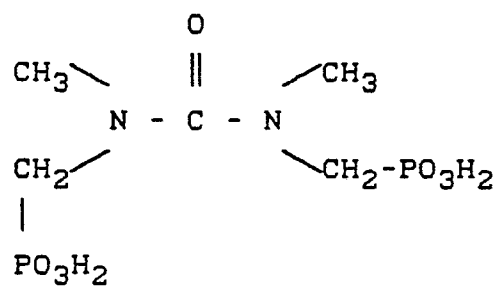
2.3



25

30

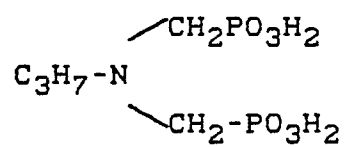
2.4



35

40

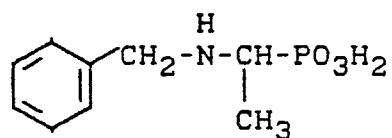
2.5



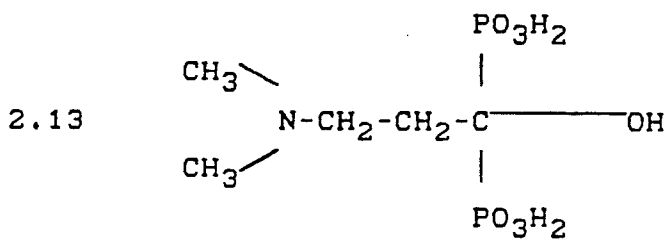
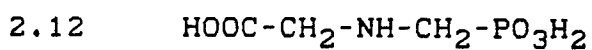
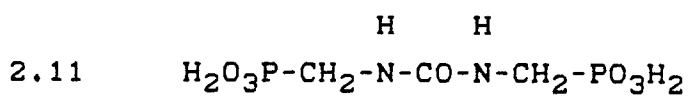
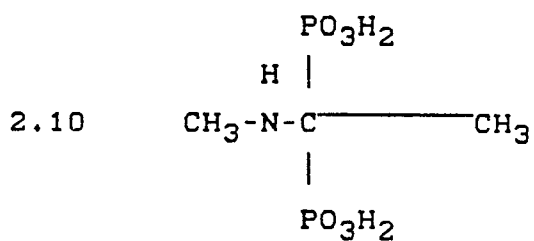
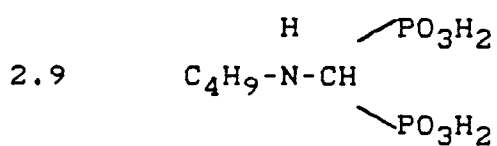
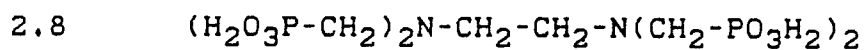
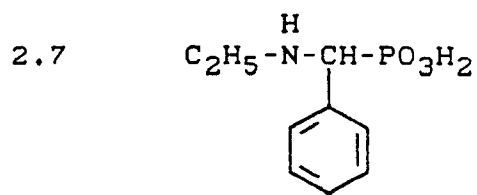
45

50

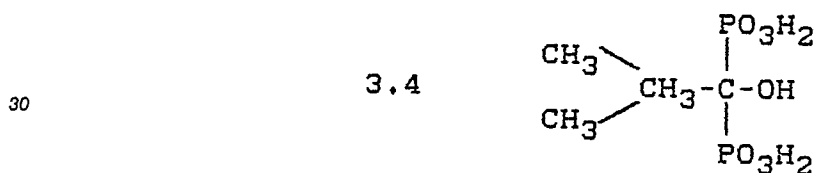
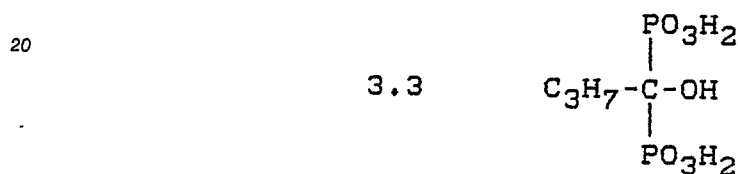
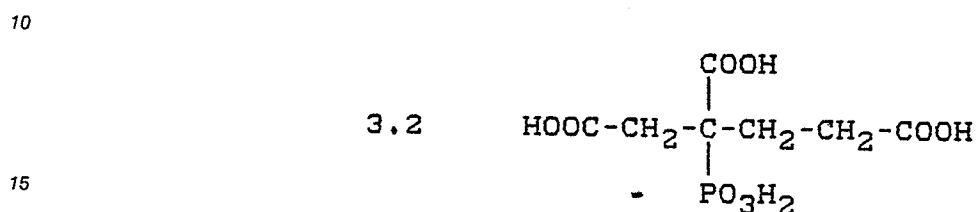
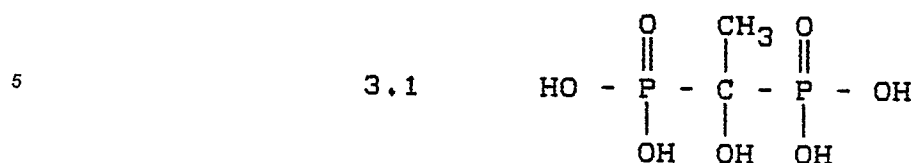
2.6



55



Bevorzugte Verbindungen der Formel (VII) sind:

Tabelle 3

Ganz besonders bevorzugte Chelatbildner sind die unter 3.1 und 1.1 angegebenen. Es sind aber auch andere Chelatbildner geeignet, z.B. das aus der DE-A-3 307 507 bekannte Polymaleinsäureanhydrid.

35 Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Bäder liegt vorzugsweise zwischen 0,5 und 10, insbesondere zwischen 3,0 und 9,0 und ganz besonders bevorzugt zwischen 4,0 und 7,5. Das Bad kann in an sich bekannter Weise gepuffert werden.

Das erfindungsgemäße Bad kann zusätzlich weitere Verbindungen zur Erzielung bestimmter Eigenschaften enthalten, beispielsweise:

- 40 -Metallsalze,
- optische Aufheller,
-organische Lösungsmittel, z.B. Ethylenglykol, Polyethylenglykol oder Polyvinylpyrrolidon,
-Fungizide, Bakterizide und sonstige Konservierungsstoffe, wie z.B. Natriumbenzoat, Butylhydroxybenzoat,
Antibiotika, Essigsäureanhydrid bzw. wasserfreie Essigsäure, Kaliumsorbat, Thiabendazol und ortho-Phenyl-
45 phenol; 5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on, 2-Octyl-4-isothiazolin-3-on, 1,2-Benzisothiazolin-3-on und
-Härtungsmittel.

Die Behandlung in dem Bad erfolgt in den üblicherweise verwendeten Temperaturbereich, insbesondere zwischen 20 und 45°C. Die Behandlungsdauer liegt vorzugsweise zwischen 20 Sekunden und 5 Minuten.

50 Zusätzlich wurde ein Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften fotografischer Aufzeichnungsmaterialien gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß ein in üblicher Weise entwickeltes Aufzeichnungsmaterial, vorzugsweise am Schluß der Verarbeitung, mit einem erfindungsgemäßen Bad behandelt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt wenigstens einen Entwicklungsschritt, bei welchem das belichtete Silberhalogenid zu Silber reduziert wird, bei farbfotografischen Materialien eine Bleichung zur Oxidation des reduzierten Silbers und eine Fixage zur Entfernung der Silbersalze aus den Auszeichnungsmaterialien. Bleichung und Fixage können in an sich bekannter Weise unter Umständen zusammengefaßt werden. Bei der Entwicklung können die üblichen Bedingungen der Farbentwicklung eingehalten werden. In der Regel findet die Entwicklung bei einem pH-Wert von über 8 statt.

Die Entwicklung kann in Gegenwart der üblichen Zusätze durchgeführt werden, verwiesen wird auf die Research Disclosure 17 544 vom Dezember 1978, herausgegeben von Industrial Opportunities Ltd., Homewell Havant, Hampshire, Großbritannien, Abschnitt XXI und Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 18, 1979, insbesondere Seiten 451, 452 und 463 bis 465. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Entwicklerzusammensetzungen und Verarbeitungsverfahren wird angegeben von Grant Haist, Modern Photographic Processing, John Wiley and Sons, 1973, Volume 1 und 2.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die üblichen Entwicklersubstanzen verwendet werden. Diese enthalten als Farbentwicklersubstanz vorzugsweise p-Phenylendiamin-Derivate, z.B.: N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-methoxyethylanilin, 2-Amino-5-diethylamino-toluol, N-Butyl-N- α -sulfobutyl-p-phenylendiamin, 2-Amino-5-(N-ethyl-N- β -methansulfonamidoethylamino)-toluol, N-Ethyl-N- β -hydroxyethyl-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Amino-5-(N-ethyl-N- β -hydroxyethylamino)-toluol. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise beschrieben in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3100 (1951). Es können zusätzlich aber auch Schwarz/Weiß-Entwicklersubstanzen verwendet werden.

Im Anschluß an die Entwicklung kann in an sich üblicher Weise gebleicht und fixiert werden, wobei diese Schritte auch zusammengefaßt werden können. Es können die üblichen Bleichmittel verwendet werden. Besonders geeignet sind Salze und Komplexe des dreiwertigen Eisens sowie Persulfate.

Den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten der zu verarbeitenden Materialien sind vorzugsweise Farbkuppler zugeordnet, die mit Farbentwickleroxidaionsprodukten unter Bildung eines Farbstoffes reagieren können. Bevorzugt sind die Farbkuppler direkt benachbart zur Silberhalogenidemulsionsschicht und insbesondere in dieser selbst enthalten.

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen filmbildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere Gelatine. Begußhilfsmittel und Weichmacher können verwendet werden. Verwiesen wird auf die in der oben angegebenen Research Disclosure 17 643 in Abschnitt IX, XI und XII angegebenen Verbindungen.

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des heterocyclischen Ethylenimins und des Acryloyltyps. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 2 218 009 zu härten, um farbfotografische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung geeignet sind. Es ist ferner möglich, die fotografischen Schichten bzw. die farbfotografischen Mehrschichtenmaterialien mit Härtern der Diazin-Triazin-oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 439 551, 2 225 230, 2 317 672 und aus der oben angegebenen Research Disclosure 17 643, Abschnitt XI bekannt.

Weitere geeignete Zusätze werden in der Research Disclosure 17 643 und in "Product Licensing Index" von Dezember 1971, Seiten 107-110, angegeben.

Beispiel 1

Ein handelsüblicher Colornegativfilm mit einer Empfindlichkeit von 100 ASA wurde bildmäßig belichtet und einer üblichen Verarbeitung unter Verwendung eines Colornegativentwicklers, Bleichbades, Fixierbades und eines Schlußbades unterzogen. Entwicklerbad, Bleichbad und Fixierbad hatten die für die Colornegativverarbeitung übliche Zusammensetzung. Als Schlußbad wurden folgende Bäder verwendet:

Vergleichsbad

Das Vergleichsbad war ein handelsübliches Schlußbad.

erfindungsgemäßes Bad

Das erfindungsgemäße Bad hatte folgende Zusammensetzung:

Netzmittel gemäß Formel IV: 250 mg

5 Natrium-Polystyrolsulfonat: 1000 mg
mit Wasser auf 1 l

Nach Durchlaufen der gesamten Verarbeitung und Trocknung wurde bei 23°C und 50 % relativer Feuchtigkeit der Oberflächenwiderstand bestimmt. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

10	Schlußbad	Oberflächenwiderstand
	Vergleichsbad	2×10^{12}
15	erfindungsgemäßes Bad	1×10^{10}

20 Der Oberflächenwiderstand sind also deutlich verbessert, wodurch elektrostatische Aufladungen verhindert bzw. reduziert werden.

Beispiel 2

25 Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, nur wird das Schlußbad in Abhängigkeit von der Wasserhärte noch Komplexbildner 1.1 bzw. 3.1 zugesetzt. In beiden Fällen wird eine noch bessere Wirkung als in Beispiel 1 erhalten.

30 **Ansprüche**

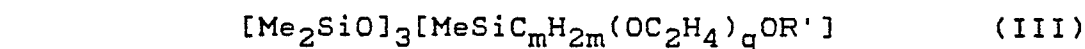
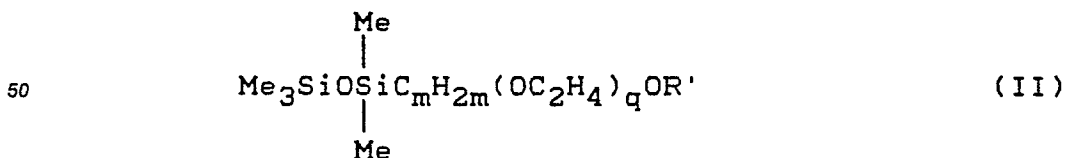
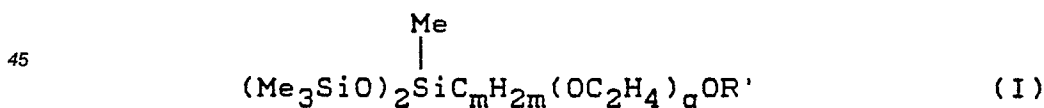
1. Wäßriges Bad enthaltend ein Netzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich ein Polymer mit sulfonsäuresubstituierten aromatischen Ringen enthält.

35 2. Wäßriges Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer eine Polystyrolsulfonsäure ist.

3. Wäßriges Bad nach wenigstens einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in einer Konzentration von 0,1 bis 4,0 g pro Liter enthalten ist.

4. Wäßriges Bad nach wenigstens einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Netzmittel eine siliciumhaltige Verbindung ist.

40 5. Wäßriges Bad nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die siliciumhaltige Verbindung wenigstens einer der folgenden Formeln entspricht



worin bedeuten:

q eine ganze Zahl, vorzugsweise 4 bis 12,

Me eine Methylgruppe

m eine ganze Zahl, insbesondere 2 bis 4

R' eine Alkylgruppe mit 1 bis einschließlich 4 Kohlenstoffatomen, d.h. eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe.

5 6. Wäßriges Bad nach wenigstens einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein Chelatbildner enthalten ist.

7. Wäßriges Bad nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Chelatbildner eine Aminopolycarbonsäure oder eine Phosphonsäure ist.

10 8. Wäßriges Bad nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Chelatbildner Ethylendiamintetraessigsäure und/oder Hydroxyethandiphosphonsäure ist.

9. Wäßriges Bad nach wenigstens einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es keinen Verdicker aufweist.

10. Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften fotografischer Aufzeichnungsmaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß das Material mit einem erfindungsgemäßen Bad behandelt wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55