

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 486 909 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91119130.2**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 5/38**

22 Anmeldetag: **11.11.91**

30 Priorität: **23.11.90 DE 4037298**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.05.92 Patentblatt 92/22

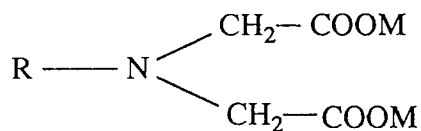
W-5090 Leverkusen 1(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

72 Erfinder: **Tappe, Gustav**
Kurt-Schumacher-Ring 84
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Wichmann, Ralf, Dr.**
Glatzer Strasse 47
W-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: **Meckl, Heinz, Dr.**
Am Katterbach 54
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

54 **Fixierbad.**

57 Die Erfindung betrifft ein ammoniumfreies Fixierbad, das biologisch gut abbaubar ist und einen Komplexbildner der Formel



enthält, wobei R und M die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben.

EP 0 486 909 A1

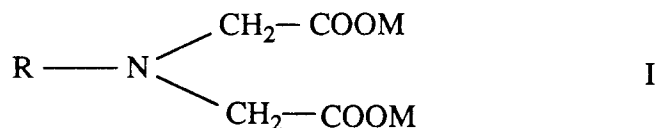
Die Erfindung betrifft ein für die Verarbeitung fotografischer Silberhalogenidmaterialien geeignetes Fixierbad, das ein biologisch abbaubares Kalkschutzmittel enthält.

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

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

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

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



worin

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

M Wasserstoff, Lithium, Natrium, Kalium und
n 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

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

R 1-Carboxy-ethyl oder 1-Hydroxy-ethyl und
M Natrium bedeuten.

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

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

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

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

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

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

Beispiele

Ein Fixierbad nachfolgender Zusammensetzung mit genau definierter Calciumionenkonzentration wurde hergestellt und mit verschiedenen Komplexbidnern in unterschiedlichen Konzentrationen versetzt (Tabelle 1). Alle erfindungsgemäßen Fixierbäder zeigten während des Beobachtungszeitraums von 120 Tagen keinen Niederschlag. Die Fixierbäder wurden in offenen Gefäßen bei Raumtemperatur gelagert. Eine

Volumenabnahme durch Verdunsten wurde durch periodisches Auffüllen der Bäder mit entionisiertem Wasser ausgeglichen.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

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

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

Tabelle 1

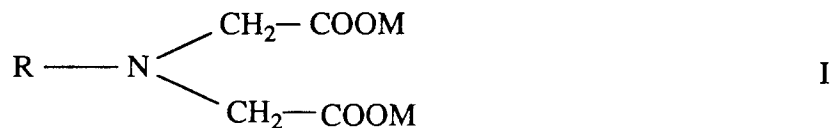
Beispiel-Nr.	Komplexbildner	Konzentration [mmol/l] [g/l]	Niederschlag nach Tagen
1	NTA	7,3 1,4	5
2	NTA	14,6 2,8	25
3	GDP	7,3 1,6	18
4	GDP	14,6 3,2	40
5	ADA	7,3 1,5	-
6	ADA	14,6 3,0	-
7	HEIDA	7,3 1,3	-
8	HEIDA	14,6 2,6	-

1-4 Vergleichsbeispiele
5-8 erfindungsgemäße Beispiele

GDP = Nitriomonoessigdi-propionsäure
ADA = Nitriodiessigmonopropionsäure
HEIDA = Hydroxyethyliminodiessigsäure

Patentansprüche

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



worin

- R Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, Hydroxy-C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₁₀-alkyl, Carboxy-C₂-C₁₀-alkyl, Dicarboxy-C₁-C₁₀-alkyl, Carboxy-hydroxy-C₁-C₁₀-alkyl, Hydroxy-C₁-C₅-alkyl-(oxy-C₁-C₅-alkyl)_n, C₁-C₅-Alkoxy-C₁-C₅-alkyl-(oxy-C₁-C₅-alkyl)_n,
- M Wasserstoff, Lithium, Natrium, Kalium und
- n 1, 2, 3 oder 4 bedeuten, enthalten.

2. Ammoniumfreie Fixierbäder nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzlicher Komplexbildner Verbindungen der Formel I eingesetzt werden, in denen R 1-Carboxy-ethyl oder 1-Hydroxy-ethyl oder M Natrium bedeuten.
3. Ammoniumfreie Fixierbäder nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie den zusätzlichen Komplexbildner in einer Konzentration von 0,5 bis 100 mmol/l enthalten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 9130

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 167, März 1978, HAVANT GB Seite 40; ANONYMOUS: 'HARDENING FIXERS' * das ganze Dokument *	1-3	G03C5/38
A	GRANT HAIST 'MODERN PHOTOGRAPHIC PROCESSING VOLUME 2' 1979, JOHN WILEY AND SONS, NEW YORK * Seite 574 - Seite 575 *	1-3	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 279 (P-614)(2726) 10. September 1987 & JP-A-62 078 551 (FUJI PHOTO FILM CO. LTD.) 10. April 1987 * Zusammenfassung *	1-3	
A	US-A-3 994 729 (H.SHIBAOKA) * Spalte 8, Zeile 14 - Zeile 21 *	1-3	
A	WO-A-8 000 624 (KODAK LIMITED) * Seite 2, Zeile 20 - Seite 3, Zeile 8 *	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	03 MAERZ 1992	BOLGER W.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer		nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung		
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)