

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 563 637 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93103857.4**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 5/305**

(22) Anmeldetag: **10.03.93**

(30) Priorität: **23.03.92 DE 4209347**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.10.93 Patentblatt 93/40

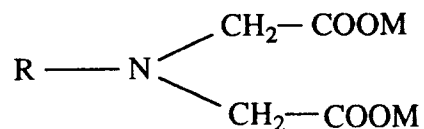
(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Kaiser-Wilhelm-Allee
D-51373 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: **Marx, Paul, Dr.**
Nauener Strasse 25
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Tappe, Gustav, Ing.-grad.**
Kurt-Schumacher-Ring 84
W-5090 Leverkusen(DE)

(54) **Entwicklerbad.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Entwicklerbad, das biologisch gut abbaubar ist und einen Komplexbildner der Formel



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

EP 0 563 637 A1

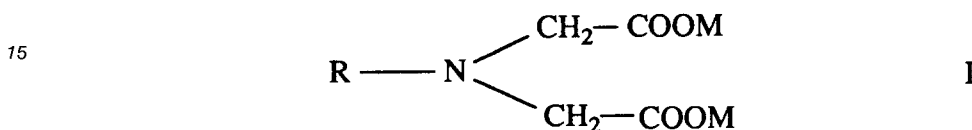
Die Erfindung betrifft ein für die Verarbeitung fotografischer Silberhalogenidmaterialien geeignetes Entwicklerbad, das ein biologisch abbaubares Kalkschutzmittel enthält.

Üblicherweise werden diese Bäder mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) als Kalkschutzmittel versehen.

5 EDTA wird im Umweltverhalten als bedenklich eingestuft. Es reichert sich in Abwässern an, da es biologisch kaum abgebaut wird. Ersetzt man nun EDTA durch Nitrilotriessigsäure (NTA), deren gute biologische Abbaubarkeit bekannt ist, so bildet sich in einem Entwicklerbad zusammen mit den Calcium- und Magnesiumionen des Ansatzwassers ein Niederschlag.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein umweltfreundliches Entwicklerbad zu entwickeln, das frei
10 von EDTA ist, aber während des Verarbeitungsprozesses keine Ablagerungen verursacht.

Es wurde nun gefunden, daß Komplexbildner der allgemeinen Formel I in Entwicklerbädern keine Ablagerungen verursachen, biologisch abbaubar sind und keine sensitometrischen Nachteile aufweisen.



20 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

25 n 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

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

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

M Natrium bedeuten.

30 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 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
35 Stehzeit feste Ausfällungen.

Das erfindungsgemäße Entwicklerbad eignet sich für fotografische Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien, insbesondere für schwarzweißfotografische Materialien.

Neben dem erfindungsgemäßen Komplexbildner und mindestens einer Entwicklersubstanz, z.B. einem Phenol, einem Phenolamin oder einem Pyrazolinon, kann das Entwicklerbad noch weitere Hilfsstoffe
40 enthalten. Hierzu gehören u.a. Antischleiermittel, z.B. Benzotriazole oder Bromide, Oxidationsschutzmittel, z.B. Sulfite und Puffersubstanzen, z.B. Borate oder Carbonate.

Das Entwicklerbad hat bevorzugt einen pH-Wert von 8,5 bis 12.

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

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

Die in den Beispielen aufgeführten Entwicklerbäder sind in ihrem Entwicklerverhalten einem herkömmlichen EDTA-haltigen Entwicklerbad vergleichbar.

50 Beispiele

Ein Entwicklerbad nachfolgender Zusammensetzung mit genau definierter Calciumionerkonzentration wurde hergestellt und mit verschiedenen Komplexbildnern in unterschiedlichen Konzentrationen versetzt (Tabelle 1). Alle erfindungsgemäßen Entwicklerbäder zeigten während des Beobachtungszeitraums von 45
55 Tagen keinen Niederschlag. Die Entwicklerbäder wurden in offenen Gefäßen bei Raumtemperatur gelagert. Eine Volumenabnahme durch Verdunsten wurde durch periodisches Auffüllen der Bäder mit entionisiertem Wasser ausgeglichen.

Entwickler 1:		
5 10	Wasser (entionisiert)	800 ml
	Hydrochinon	5 g
	Phenidon	0,5 g
	Natriumsulfit	60 g
	Kaliumbromid	3 g
	Natriumtetraborat x 5 H ₂ O	11,5 g
	Calciumchloridlösung (80 g/l)	15 ml
	Komplexbildner	siehe Tabelle 1
pH-Wert mit KOH-Lösung auf 8,9 einstellen und mit entionisiertem Wasser auf 1 Liter auffüllen.		

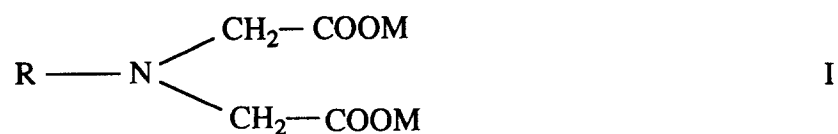
Entwickler 2:		
15 20 25	Wasser (entionisiert)	800 ml
	Hydrochinon	6 g
	Phenidon	0,8 g
	Natriumsulfit	25 g
	Kaliumbromid	1 g
	Kaliumcarbonat	13 g
	Natriumtetraborat x 5 H ₂ O	15 g
	Calciumchloridlösung (80 g/l)	15 ml
	Komplexbildner	siehe Tabelle 1
pH-Wert mit KOH-Lösung auf 9,5 einstellen und mit entionisiertem Wasser auf 1 Liter auffüllen.		

Tabelle 1

Beispiel	Entwickler	Komplexbildner	Konzentration [mmol/l][g/l]	Niederschlag nach Tagen
1	1	NTA	22 4,2	5
2	1	ADA	22 4,5	-
3	2	NTA	22 4,2	5
4	2	ADA	22 4,5	-
1 und 3 Vergleichsbeispiele 2 und 4 erfindungsgemäße Beispiele NTA = Nitritotriessigsäure ADA = Nitritodiessigmonopropionsäure				

Patentansprüche

- Entwicklerbäder, in denen die für die Entwicklung 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-C

₁₀-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.

5

2. Entwicklerbäder 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.

10

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

4. Entwicklerbäder nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Verarbeitung schwarzweißfotografischer Materialien geeignet sind.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 3857

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-4 486 339 (RICHARD G. YOUNG) * the whole document * ---	1-4	G03C5/305
X	DATABASE WPIL Week 9215, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-119488 (15) & JP-A-4 062 545 (KONICA CORP.) 27. Februar 1992 * Zusammenfassung * ---	1-4	
X	PHOTOGRAPHIC SCIENCE AND ENGINEERING Bd. 3, Nr. 3, 1959, Seiten 140 - 144 R. W. HENN 'The calcium-sequestering properties of organic compounds in photographic developers' ---	1-4	
X	BELGISCHE CHEMISCHE INDUSTRIE Bd. 23, Nr. 10, 1958, Seiten 1105 - 1116 J. WILLEMS 'Nieuwe sekwestrerende verbindingen' ---	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 273 (P-401)(1996) 30. Oktober 1985 & JP-A-60 118 837 (KONISHIROKU SHASHIN KOGYO K.K.) 26. Juni 1985 * Zusammenfassung * ---	1	G03C
A	EP-A-0 429 973 (DU PONT DE NEMOURS (DEUTSCHLAND) GMBH) * the whole document * -----	1-4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28 JUNI 1993	Prüfer HINDIAS E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			