

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79100040.9

51 Int. Cl.²: G 03 D 3/06

22 Anmeldetag: 08.01.79

30 Priorität: 17.01.78 CH 462/78

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 25.07.79 Patentblatt 79/15

64 Benannte Vertragsstaaten:
 BE CH DE FR GB IT

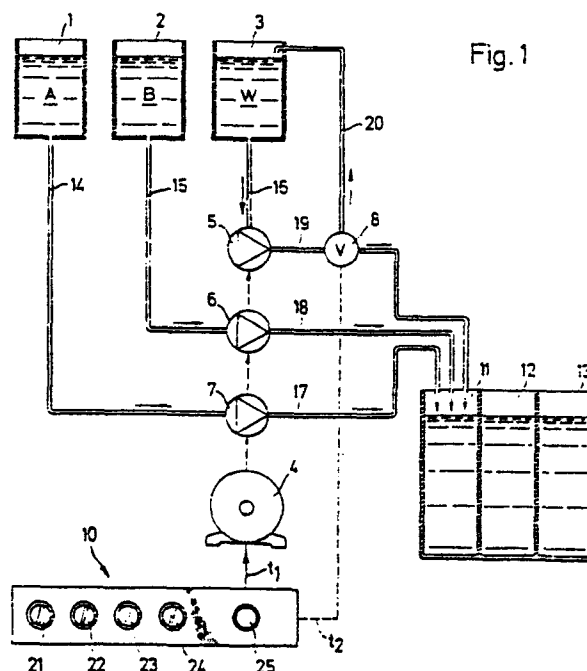
71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG
 Patentabteilung Postfach
 CH-4002 Basel(CH)

72 Erfinder: Libicky, Arnost, Dr.
 rte du Châtelet 9
 CH-1723 Marly(CH)

72 Erfinder: Müller, Walter E., Dr.
 Kleinschönbergstrasse 114
 CH-1700 Fribourg(CH)

54 Verfahren und Vorrichtung zur Regeneration und Aufrechterhaltung der Aktivität von fotografischen Verarbeitungsbädern.

57 Es werden zwei Lösungskonzentrate (A, B) und Verdünnungswasser (W) verwendet. Das eine Konzentrat enthält bei einem pH unterhalb 7 Hydrochinon, Sulfit und Natriumformaldehyd-Bisulfit, das andere Alkali, Puffersubstanzen und eventuell Komplexbildner. Beide Konzentrate sind frei von Bromionen. Die beiden Konzentrate werden getrennt und gleichzeitig mit einem variablen Anteil von Verdünnungswasser jedesmal dann eindosiert, wenn ein zu entwickelndes Filmstück in den Entwicklertank (11) eingeführt wird. Die Konzentration des Regeneratormisches bzw. die Zugabe des Verdünnungswassers wird nach Massgabe des Maschinendurchsatzes gesteuert, wobei die Konzentration bei niedrigem Maschinendurchsatz hoch ist und umgekehrt. Die Konzentrationssteuerung erfolgt mittels zeitlich gesteuerter Dosierpumpen (5, 6, 7) und eines Dreiwegventils (8) in der Zufuhrleitung für das Verdünnungswasser, wobei dieses Ventil (8) je nach Stellung das Wasser in den Verarbeitungstank (11) oder zurück zum Vorratsgefäß (3) leitet.



0003118

87-11544/TEL 185/+

Verfahren und Vorrichtung zur Regeneration und
Aufrechterhaltung der Aktivität von fotografi-
schen Verarbeitungsbädern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung und Aufrechterhaltung der Aktivität einer fotografischen Verarbeitungslösung, insbesondere einer Lith-Entwicklungslösung, in einer intermittierend mit belichtetem fotografischem Material beschickten Durchlauf-Verarbeitungsmaschine, wobei der Verarbeitungslösung jeweils vor, gleichzeitig mit oder nach der Einführung von fotografischem Material ein aus Konzentraten und Verdünnungswasser bestehender Regenerator zugeführt wird.

Bei der Verarbeitung von fotografischen Materialien in automatisch arbeitenden Maschinen muss dafür gesorgt werden, dass die einzelnen Verarbeitungsbäder eine konstante Aktivität aufweisen, damit auch über einen längeren Zeitraum stets eine konstante Verarbeitungsqualität erreicht wird. Dabei sind es im allgemeinen zwei verschiedene Faktoren, welche die Aktivität der Bäder im Laufe der Zeit

verändern können:

- a) die chemische Erschöpfung durch den Verarbeitungsvorgang selbst,
- b) chemische Veränderungen, die nicht durch den Verarbeitungsvorgang, sondern durch andere Faktoren bewirkt werden, z.B. durch die Einwirkung von Luftsauerstoff, allmähliche Zersetzung einzelner Komponenten, Anreicherung von Nebenprodukten etc.

Dabei ist die Veränderung (a) im allgemeinen direkt von der Menge des verarbeiteten Materials abhängig; die Veränderung (b) ist dagegen von der verarbeiteten Materialmenge im allgemeinen unabhängig, sondern eine Funktion von Standzeit und Badtemperatur.

Es zeigt sich deshalb in vielen Fällen, dass es nicht genügt, das Verarbeitungsbad durch Zugabe verbrauchter Komponenten nach Massgabe der Menge verarbeiteten Materials zu regenerieren; vor allem bei längeren Stillständen wird es viel mehr notwendig sein, auch die Standzeit des Bades zu berücksichtigen und eine zusätzliche Erneuerung solcher Komponenten einzuführen, die durch spontane oder etwa durch Luftsauerstoff bewirkte Veränderungen verloren wurden.

Standzeit-abhängiges Verhalten zeigt sich vor allem bei solchen Verarbeitungsbädern, die Substanzen enthalten, deren Wirkung auf Reduktion und Oxidation beruht. Insbesondere sind es fotografische Entwicklungsbäder, welche durch Luftsauerstoff leicht oxidiert werden können. Ein weiteres Beispiel bilden die beim Silberfarbbleichverfahren verwendeten Farbbleichbäder, deren Wirkung auf einem relativ empfindlichen Redoxgleichgewicht der darin enthaltenen Bleichkatalysatoren und Oxidationsmittel beruht. Besonders schwierig ist jedoch das Regenerationsproblem bei den für die Entwicklung von Hochkontrastmaterialien verwendeten sogenannten Lith-Entwicklern. Diese enthalten, neben Hydrochi-

non als einziger Entwicklersubstanz, nur sehr wenig Sulfit und werden deshalb durch Luftsauerstoff leicht oxidiert. Ausserdem sind für die Aktivität von Lith-Entwicklern noch weitere Faktoren, wie das pH und die momentane Konzentration an Bromionen von ausschlaggebender Bedeutung. Da bei der Entwicklung von fotografischem Material einerseits Hydrochinon und Sulfit verbraucht wird und andererseits Bromionen freigesetzt werden, bildet die Konstanthaltung der Aktivität in derartigen Bädern ein besonders schwieriges Problem, und es ist dabei notwendig, sowohl die Veränderungen, welche durch die fortlaufende Entwicklung von fotografischem Material, als auch diejenigen, welche durch die Veränderungen infolge verschieden langer Standzeit verursacht werden, möglichst genau zu kompensieren.

Für die Regeneration von Lith-Entwicklern ist es allgemein üblich, mindestens zwei oder mehr verschiedene Lösungen zu verwenden, deren Zusammensetzung so aufeinander abgestimmt ist, dass durch verschiedene Mischungsverhältnisse alle während der Betriebszeit auftretenden Aktivitätsänderungen kompensiert werden können. Damit die Art der auftretenden Aktivitätsveränderungen richtig erfasst und durch Zusatz geeigneter Komponenten die Wirkung des Bades wiederhergestellt werden kann, bedient man sich im allgemeinen verschiedener Messverfahren. Dazu werden zwei grundsätzlich verschiedene Methoden angewandt:

1. Chemische Analyse der Badzusammensetzung und
2. Messung der Fläche und des Schwärzungsgrades des entwickelten Materials.

Sowohl die erste wie auch die zweite Methode sind relativ aufwendig und besitzen nur dann einen reellen Wert, wenn sie mit genügender Genauigkeit ausgeführt werden können. Die erste Methode und ihre Anwendung in einem automatisierten Lith-Entwickler-Regeneriersystem ist z.B. in der Deut-

schen Offenlegungsschrift 2 119 069, die zweite z.B. in den Deutschen Offenlegungsschriften 2 343 242 und 2 343 318 beschrieben. Bei den in diesen Veröffentlichungen beschriebenen Verfahren werden im allgemeinen drei verschiedene Lösungen verwendet, wobei die Gesamtmenge und Proportion der für die Regeneration verwendeten Anteile einerseits aus der Menge des verarbeiteten Filmmaterials und dessen Schwärzungsgrad und andererseits aus der Standzeit des Tankinhalts durch eine relativ aufwendige automatische Vorrichtung ermittelt und in periodischen Zeitabständen zudosiert wird.

Aus der Amerikanischen Patentschrift 3 162 534 ist ein Verfahren zur Regenerierung von Lith-Entwicklern bekannt geworden, bei welchem nur zwei Lösungen verwendet werden, wobei die eine, von niedriger Konzentration, zur Kompensation nach Massgabe der entwickelten Filmmenge, die andere, von höherer Konzentration, zur periodischen Kompensation der durch die Standzeit verursachten Veränderungen zudosiert wird. Beide Lösungen enthalten kein Hydrochinon; die Aktivität der Lösungen kann deshalb auf diese Weise nur während einer gewissen beschränkten Zeit aufrechterhalten werden.

Die übliche Regenerationsmethode, wie sie insbesondere bei automatisch arbeitenden Entwicklungsmaschinen angewandt wird, besteht darin, dass man in periodischen und/oder durch die zu verarbeitende Materialmenge gesteuerten Zeitabständen abgemessene Mengen der Regeneratorflüssigkeiten dem Tankinhalt zufügt, während gleichzeitig durch einen Ueberlauf eine entsprechende Menge Flüssigkeit, deren Zusammensetzung derjenigen des augenblicklichen Tankinhalts entspricht, einer Abwasserleitung zugeführt wird. Die Verarbeitungsflüssigkeit behält dadurch während der gesamten Betriebsdauer ein konstantes Volumen und wird durch die stetige Zufuhr von Regeneratorflüssigkeit auf konstanter Aktivität erhalten.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein besonders einfaches Verfahren zur Regeneration von Lith-Entwicklern zu schaffen, welches insbesondere für automatische Entwicklungsmaschinen geeignet ist und nur einen einzigen Regenerator benötigt, in welchem die aktiven Komponenten in konstantem Verhältnis enthalten sind. Insbesondere soll das erfindungsgemäße Verfahren keine aufwendigen Methoden zur Bestimmung der Badzusammensetzung oder der geschwärzten Filmoberfläche benötigen und dennoch erlauben, die Aktivität des Lith-Entwicklers während sehr langer Zeit, z.B. in ununterbrochenem Betrieb während mehrerer Monate, konstant zu halten. Dieses Ziel wird durch die im Patentanspruch 1 angeführten Massnahmen erreicht.

In der Praxis teilt man den Regenerator vorzugsweise in zwei Lösungskonzentrate auf, von denen das eine bei einem pH unterhalb von 7 Hydrochinon, Sulfit, Natriumformaldehyd-Bisulfit und das andere, bei einem höheren pH Alkali, Puffersubstanzen und eventuelle weitere Komponenten wie Komplexbildner und aromatische Amine enthält, wobei beide Konzentrate frei von Bromionen sind. Ferner werden die beiden Konzentrate gleichzeitig, jedoch getrennt und mit dem Verdünnungswasser in den Entwicklungstank jedesmal dann eindosiert, wenn ein zu entwickelndes Stück des fotografischen Materials in den Entwicklertank eingeführt wird, wobei es genügt, den geschwärzten Anteil des Stücks aufgrund eines Erfahrungswertes festzulegen. Als Mass für den Durchsatz wird das Verhältnis der in der Zeiteinheit umgesetzten Regeneratormenge zum Inhalt des Verarbeitungstanks verwendet.

Durch das erfindungsgemäße Vorgehen erreicht man, dass sowohl die für die Aktivität der Entwicklerlösung massgebende Konzentration an Bromionen als auch des der Luftoxidation unterworfenen Hydrochinons weitgehend konstant gehalten werden können. Bei der Entwicklung von belichtetem fotografischem Material werden bekanntlich Bromionen freigesetzt, deren Menge dem in der fotografischen Schicht an-

wesenden Silberbromid und dem belichteten Flächenanteil proportional ist. Da das Totalvolumen des zugesetzten Regenerators der Fläche des geschwärzten und zu entwickelnden Filme proportional gehalten wird, bleibt die Konzentration der Bromionen im Verarbeitungsbad konstant: Für jede Flächeneinheit geschwärzten Films gelangt eine bestimmte Menge Bromionen neu ins Bad; entsprechend wird aber bei jedem Dosierstoss ein der entwickelten Fläche proportionaler Volumenanteil des Bades durch den Ueberlauf entfernt. Sobald sich der Prozess im Gleichgewicht befindet, ist somit die Menge der neu entstehenden und der laufend aus dem Bad entfernten Bromionen zwangsläufig gleich. Andererseits dient die Variation der Regeneratorkonzentration der Konstanthaltung des Hydrochinonanteils: Bei geringem Maschinendurchsatz ist der Anteil des durch Luftoxidation verlorenen Hydrochinons verhältnismässig gross. Umgekehrt überwiegt bei grossem Maschinendurchsatz der Hydrochinonverbrauch durch den normalen Entwicklungsprozess. Dadurch, dass man bei hohem Durchsatz einen verdünnteren, bei niedrigem Durchsatz einen konzentrierteren Regenerator verwendet, kann der Hydrochinongehalt des Verarbeitungsbaus konstant gehalten werden.

Bei einem länger dauernden Maschinenstillstand wird durch Luftoxidation Hydrochinon verbraucht, ohne dass gleichzeitig Bromionen freigesetzt werden. Dieser Einfluss kann nun dadurch kompensiert werden, dass man eine dem voraussichtlichen Verlust entsprechende Menge des Regenerators in konzentriertem Zustand zufügt. Wenn die Regeneratorkonzentrate keine Bromionen enthalten, ändert sich die Bromionenkonzentration in der Entwicklerflüssigkeit durch diese Massnahme nur sehr geringfügig, nämlich entsprechend dem durch den Ueberlauf verlorenen Anteil, der durch Weglassung des Verdünnungswassers sehr klein gehalten werden kann.

Sind A und B die beiden Regeneratorkonzentrate und W das Verdünnungswasser, so wird die Konzentrationsveränderung vorzugsweise so vorgenommen, dass man sowohl die Ge-

samtmenge an Regeneratorflüssigkeit für eine Flächeneinheit von geschwärztem Film als auch das Verhältnis der beiden Regeneratorkonzentrate konstant hält und nur die Menge des Verdünnungswassers im Verhältnis zur Menge der beiden Regeneratorkonzentrate verändert, d.h.

$$A + B + W = \text{konstant}$$

$$A : B = \text{konstant}$$

Die Regeneratorkonzentration wird vorzugsweise entsprechend dem Durchsatz in Stufen geändert. Die minimale Konzentration, also das minimale Verhältnis Konzentratmenge/Gesamtregeneratormenge kann etwa bei 2 : 6 gewählt und einem Maximaldurchsatz von 60 % oder höher des Entwicklungstankvolumens zugeordnet werden. Die maximale Regeneratorkonzentration richtet sich nach dem praktischen Minimaldurchsatz, beispielsweise etwa rund 10 % Regeneratorumsatz, und kann etwa bei 2,5 : 6 bis 3 : 6 liegen. Die jeweils günstigsten Werte hängen natürlich von der Art und Zusammensetzung der Verarbeitungslösung und des Regenerators ab.

Die Erfindung betrifft ausserdem auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Diese umfasst

drei Vorratsbehälter für die beiden Konzentrate und für das Verdünnungswasser, drei Dosierpumpen für die Konzentrate und das Wasser, welche durch Leitungen mit den Konzentrat- und Wasservorratsbehältern einerseits und mit dem Verarbeitungstank andererseits verbunden sind, und ist dadurch gekennzeichnet, dass die Steuerung erste Eingabeorgane für die Fläche, den belichteten Anteil und eine artabhängige charakteristische Grösse des fotografischen Materials sowie ein zweites Eingabeorgan für den erwarteten Durchsatz aufweist, und dass sie aus den mittels der ersten Eingabeorgane eingegebenen Parametern die jeweilige Menge des Regenerators und aus dem mittels des zweiten Eingabeorgans eingegebenen Parameter die jeweilige Konzentration des Regenerators bestimmt und die Dosierpumpen entsprechend ansteuert.

Im folgenden wird ein Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemässen Vorrichtung anhand der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 - das Ausführungsbeispiel in schematischer Darstellung

Fig. 2 - ein Blockschaltschema der Steuerung in Fig.1.

Die Vorrichtung umfasst darstellungsgemäss drei Vorratsgefässe 1, 2 und 3 für Konzentrat A, Konzentrat B und Verdünnungswasser W, drei über einen gemeinsamen Antriebsmotor 4 angetriebene Dosierpumpen 5, 6 und 7, ein Dreiwegventil 8, eine Steuerung 10 für den Antriebsmotor 4 und das Dreiwegventil 8 und eine Verarbeitungsmaschine mit Tanks 11, 12 und 13 für Entwickler, Fixierer und Wässerung.

Die Regenerierkonzentrate A und B und das Verdünnungswasser W gelangen von ihren jeweiligen Vorratsbehältern 1, 2 und 3 über Leitungen 14, 15 und 16, die Dosierpumpen 7, 6 und 5 und weitere Leitungen 17, 18 und 19 in den Entwicklertank 11. Das Dreiwegventil 8 liegt mit seinem Eingang und seinem einen Ausgang in der Leitung 19. Sein anderer Ausgang ist an eine Leitung 20 angeschlossen, welche bei nicht aktiviertem Zustand des Dreiwegventils das Wasser zum Wasser-Vorratsgefäss 3 zurückführt.

Die Steuerung 10 umfasst erste Einstellorgane 21, 22 und 23 zur Berücksichtigung von Filmfläche, Belichtungsanteil und Filmcharakteristik (Silbergehalt pro Flächeneinheit) sowie ein zweites Einstellorgan 24 zur Berücksichtigung des Maschinendurchsatzes, sowie einen Startknopf 25 und erzeugt Impulse t_1 und t_2 , welche den Motor 4 und damit die drei Dosierpumpen für die Zeitdauer t_1 in Betrieb setzen und das Dreiwegventil für die Zeitdauer t_2 aktivieren, so dass die Regenerierkonzentrate und das Wasser während dieser Zeit aus den Vorratsgefässen 1, 2 und 3 in den Entwicklertank 11 gelangen können. Mittels des zweiten Einstellorgans 24 sind die Längen der Impulse t_1 und t_2 gegenläufig beeinflussbar. Die Steuerung 10 ist so ausgelegt, dass bei der dem maximalen Maschinendurchsatz entsprechenden Stellung des zweiten Eingabeorgans 24 die Längen der beiden Impulse t_1 und t_2 gleich gross und gleich einem Grundsteuerimpuls t_0 sind,

bei dem sich die grösste Verdünnung des Regenerators ergibt.

Die erforderliche Länge des Grundsteuerimpulses t_0 ergibt sich unmittelbar aus der jeweils erforderlichen, konstanten Gesamtmenge $A + B + W$ an Regenerierflüssigkeit und der Leistung der Dosierpumpen. Diese Gesamtmenge ist ein Erfahrungswert und richtet sich, wie schon erwähnt, unter anderem auch nach Charakteristik (Silbergehalt) S , Belichtungsanteil E und Fläche F des zur Verarbeitung gelangenden Filmmaterials. t_0 wird für die maximal vorgesehene Verdünnung der Regenerierflüssigkeit ausgelegt, die offensichtlich dann erreicht wird, wenn das Dreiwegventil während der gesamten Einschaltdauer der Dosierpumpen aktiviert ist, so dass kein Wasser über die Leitung 20 rezirkuliert wird. Das Verhältnis von Regenerierkonzentrat zu Verdünnungswasser $(A + B) : W$ ist in diesem Falle minimal und sei im folgenden mit X bezeichnet. Die Einstellung dieses Verhältnisses erfolgt durch entsprechende Dimensionierung bzw. Einstellung der Dosierpumpen.

Mittels des Einstellorgans 24 kann das Verhältnis von Regenerierkonzentrat $(A + B)$ zu Verdünnungswasser W entsprechend dem Maschinendurchsatz vergrössert werden. Dies geschieht dadurch, dass der Impuls t_2 um einen mittels des Einstellorgans 24 zwischen 1 und etwa 0,85 in fünf Stufen einstellbaren Faktor Z gegenüber t_0 verkürzt wird, also

$$t_2 = t_0 \cdot Z \quad 0,85 \leq Z \leq 1 \quad (I)$$

Damit die weiter vorne genannte Gesamtmenge $A + B + W$ an Regenerierflüssigkeit konstant bleibt, muss dann die Dauer des Impulses t_1 folgende Bedingung erfüllen

$$t_1 = t_0 \cdot (1 + \frac{1}{X} - \frac{Z}{X}) \quad (II)$$

Für den Spezialfall grösster Verdünnung, also für $Z = 1$, gehen die beiden Bedingungen (I) und (II) für t_1 und t_2

wieder über in $t_1 = t_2 = t_0$.

In Fig. 2 ist ein Blockschaltschema der Steuerung 10 dargestellt. Sie umfasst ausser dem schon genannten Startknopf 25 und den Eingabeorganen 21 - 24 vier Multiplikatoren 101 - 104, einen Integrator 105, einen Addierer 106 und zwei Komparatoren 107 und 108.

Die Eingabeorgane sind aus zeichnerischen Gründen durch Potentiometerzeichen symbolisiert. Potentiometer würden eine kontinuierliche Eingabe der Grössen Fläche F des zu verarbeitenden Materials, Belichtungsanteil E , Filmtyp S und Durchsatz Z erlauben. In der Praxis haben sich jedoch Stufenschalter anstelle von Potentiometern als völlig ausreichend und zum Teil sogar zweckmässiger erwiesen.

In den Multiplikatoren 101 und 102 werden die Produkte $E \cdot F$ bzw. $E \cdot F \cdot Z$ der eingegebenen Grössen E , F und Z gebildet. Die Multiplikatoren 103 und 104 multiplizieren diese Produkte mit den Termen $(1 + \frac{1}{x})$ bzw. $(\frac{-1}{x})$, wobei die Werte x entsprechend ihrer schon weiter vorne gegebenen Definition in der Regel fest eingestellt sind. Die Ausgangssignale der beiden Multiplikatoren 103 und 104 werden im Addierer 106 summiert und dann zum einen Eingang des Komparators 107 geführt. Das Ausgangssignal des Multiplikators 102 ist zum einen Eingang des zweiten Komparators 108 geführt.

Das Eingabeorgan 23 (Filmtyp S) geht unmittelbar in die Zeitkonstante des Integrators 105 ein. Dieser Integrator integriert nach Rücksetzung durch den Startknopf 25 ein konstantes Signal derart auf, dass sich sein Ausgangssignal zu $\frac{k \cdot t}{s}$ ergibt, worin k stellvertretend für alle Systemkonstanten des Integrators 105 steht und t die Zeit bedeutet. Dieses Ausgangssignal wird nun den jeweils zweiten Eingängen der Komparatoren 107 und 108 zugeführt und mit den Ausgangssignalen des Addierers 106 bzw. des Multiplikators 102 verglichen.

Wenn ein zu entwickelndes Stück fotografischen Mate-

rials in die Entwicklungsmaschine eingegeben wird, werden Filmtyp S, Fläche F und Belichtungsanteil E eingestellt und der Startknopf 25 betätigt, wobei der Startimpuls gegebenenfalls durch einen Mikroschalter oder dergleichen bei der Eingabe eines Filmstückes jedesmal automatisch ausgelöst werden kann. Der für den Tag geschätzte Maschinendurchsatz Z wurde bereits am Tagesanfang eingestellt. Nach Freigabe des Integrators durch den Startknopf ist das Ausgangssignal des Integrators Null, so dass die Ausgänge der Komparatoren positiv werden und damit die Dosierpumpen und das Magnetventil über nicht dargestellte Servoverstärker aktivieren. Sobald die Integratorausgangsspannung $\frac{k \cdot t}{S}$ die Grösse der jeweils an den anderen Eingängen der Komparatoren anliegenden Spannungen erreicht, kippt der betreffende Komparator und beendet damit den Impuls t_1 bzw. t_2 , wodurch die Dosierpumpen bzw. das Magnetventil wieder ausser Betrieb gesetzt werden. Die Komparatoren verbleiben dann in diesem Zustand, bis sie durch Betätigung des Startknopfs von neuem gekippt werden.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, ergeben sich die Zeitdauern der Impulse t_1 und t_2 zu:

$$t_1 = \frac{E \cdot F \cdot S}{k} \left(1 + \frac{1}{x} - \frac{z}{x} \right) \quad (\text{III})$$

$$t_2 = \frac{E \cdot F \cdot S}{k} \cdot z \quad (\text{IV})$$

Wenn der Wert $\frac{E \cdot F \cdot S}{k}$ mit t_0 bezeichnet wird, gehen diese Formeln direkt in die Formeln (I) und (II) über.

Die durch k repräsentierten Systemkonstanten des Integrators 105 sind natürlich so auszulegen, dass sich bei gegebener Dimensionierung der Förderpumpen das gewünschte Dosiervolumen ergibt. Dies bedarf jedoch für den Fachmann keiner weiteren Erläuterung.

Während die Aufrechterhaltung einer konstanten Aktivität von Lith-Entwicklern nach den bisher bekannten Verfahren eine kontinuierliche, aufwendige Kontrolle der Badaktivität oder der Betriebsbedingungen unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Standzeit erfordert, ist es überr-

schend, dass nach dem erfindungsgemässen Verfahren und mit der zu seiner Durchführung erforderlichen Vorrichtung das gleiche Resultat dadurch erreicht werden kann, dass man in einfacher Weise nur den Verdünnungsgrad der Regeneratorflüssigkeit beziehungsweise die Menge des mit den Konzentraten gleichzeitig zugesetzten Verdünnungswassers nach Massgabe des Maschinendurchsatzes ändert.

Die direkte Verwendung von Konzentraten und Zufuhr des Verdünnungswassers in den Verarbeitungstank vereinfacht ausserdem die Vorbereitungsarbeiten, indem die Zubereitung verdünnter Regeneratorlösungen aus den Komponenten oder aus den Konzentraten entfällt.

Folgendes Beispiel soll das Verfahren und die Wirkungsweise der erfindungsgemässen Vorrichtung näher erläutern, wobei selbstverständlich die Erfindung nicht auf die in diesem Beispiel wiedergegebene Zusammensetzung der Komponenten beschränkt sein soll.

Beispiel

Ein photographisches Hochkontrastmaterial mit einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die pro m² der Emulsionsschicht 6-gr entwickelbares Silber in Form von 70 Molprozent Silberchlorid und 30 Molprozent Silberbromid enthält, wird in üblicher Weise belichtet und anschliessend in Form einzelner Blätter in eine Durchlauf-Verarbeitungsmaschine eingeführt.

Im ersten Tank dieser Verarbeitungsmaschine befinden sich 64 Liter einer Entwicklerlösung, welche pro Liter die folgenden Substanzen enthält:

Hydrochinon	15	g
Triaethylenglykol	40	g
Natriumsulfit	2,5	g
Natriumformaldehyd-Bisulfit	50	g
Natriumkarbonat	33	g
Natriummetaborat	1,5	g
EDTA-Tetranatriumsalz	1,5	g
Diaethanolamin	25	g
Kaliumbromid	2	g
Kaliumhydroxid	ca. 3	g *)
Wasser zu	1	Liter

*) Die Menge Kaliumhydroxid wird so bemessen, dass das pH der Entwicklerlösung genau 10,2 beträgt.

Bei einer Temperatur von 25° C beträgt die Entwicklungszeit 1,8 Min.

Um die Aktivität dieser Lösung während langer Zeit konstant zu halten, wird bei der Einführung jedes Blatts in die Maschine eine Regeneratorlösung der folgenden Zusammensetzung zugefügt:

Regeneratorkonzentrat A:

Hydrochinon	120	g
Triaethylenglykol	400	g
Natriumsulfit	40	g
Natriumformaldehyd-Bisulfit	300	g
Borsäure	9	g
Wasser zu	1	Liter

Regeneratorkonzentrat B:

Natriumkarbonat	200	g
EDTA-Tetranatriumsalz	9	g
Diaethanolamin	150	g
Kaliumhydroxid	ca. 20	g *)
Wasser zu	1	Liter

*) Die Menge Kaliumhydroxid wird so bemessen, dass das pH des 1 : 1 : 4 (A : B : Wasser) verdünnten Regenerators 10,3 beträgt.

Auf einen Quadratmeter belichteter Fläche des fotografischen Materials wird jeweils dem Entwickler 1 Liter verdünnte Regeneratorlösung zugefügt, wobei, in Abhängigkeit vom Maschinendurchsatz, die Komponenten A und B gemäss der folgenden Tabelle 1 mit Wasser verdünnt werden. Erfindungsgemäss werden dabei die Komponenten A und B sowie das Verdünnungswasser einzeln mittels je einer Dosierpumpe in einzelnen Portionen gleichzeitig in den Entwicklertank eingeführt.

Tabelle 1

Maschinendurchsatz pro 24 Std.		$z = \frac{t}{t_0}$	Regeneratorzusammensetzung A : B : W		
m ² belichtete Fläche	Regeneratorvol. in % d. Tankinhalts				
38,4	≥ 60	1,00	1,00	1,00	4,00
28,8	45	0,98	1,04	1,04	3,92
19,2	30	0,94	1,12	1,12	3,76
9,6	15	0,90	1,20	1,20	3,60
6,4	10	0,87	1,26	1,26	3,48

Bei einem voraussehbaren Maschinenstillstand mit abgeschalteter Heizung und ohne Zirkulation des Entwicklers von mehr als 48 Std. werden dem Entwicklungstank je 160 ml der beiden Konzentrate A und B = 0,25 % des Tankinhalts je 24 Std. Stillstandszeit zugefügt.

·Sofern die Entwicklungszeit und -temperatur eingehalten wird, erhält man nach diesem Verfahren auch nach einer Zeit von 6 Monaten immer noch die gleichen Resultate.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung und Aufrechterhaltung der Aktivität einer fotografischen Verarbeitungslösung, insbesondere einer Lith-Entwicklungslösung, in einer intermittierend mit belichtetem fotografischem Material beschickten Durchlauf-Verarbeitungsmaschine, wobei der Verarbeitungslösung jeweils vor, gleichzeitig mit oder nach der Einführung von fotografischem Material ein aus Konzentraten und Verdünnungswasser bestehender Regenerator zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des jeweils zugegebenen Regenerators, d.h. der Anteil der Konzentrate am Regenerator höher oder niedriger gewählt wird, je nach dem, ob der für einen vorgegebenen Zeitraum, insbesondere 1 Tag, erwartete Durchsatz an fotografischem Material kleiner bzw. grösser ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im wesentlichen bromidfreie Konzentrate für den Regenerator verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die auf die belichtete Flächeneinheit des gegebenen fotografischen Materials bezogene, pro Regeneriervorgang zugegebene Regeneratormenge konstant gehalten wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis der Konzentrate im Regenerator unabhängig vom Verdünnungsgrad konstant gewählt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Regenerator ein Gemisch aus zwei Konzentraten und Wasser verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Regenerators bei einem täglichen Mindestdurchsatz, der einem Verbrauch an Regeneratorflüssigkeit von 60 oder mehr Prozent des Entwicklungstankinhalts entspricht, ein Minimum erreicht und bei niedrigeren Durchsätzen in mehreren, entsprechenden Durchsatzbereichen zugeordneten Stufen bis zu einem dem niedrigsten zu erwartenden Durchsatz entsprechenden Maximum erhöht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die minimale Regeneratorkonzentration etwa 2 : 6 gewählt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die maximale Regeneratorkonzentration etwa 2,5 : 6 bis 3 : 6 gewählt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man bei längerem Stillstand der Verarbeitungsmaschine, vorzugsweise von mehr als zwei Tagen, als Regenerator zur Kompensation der Veränderungen während der Stillstandszeit ein Konzentratgemisch ohne Verdünnungswasser in solcher Menge zudosiert, dass die fotografische Aktivität der Verarbeitungslösung über die zu erwartende Stillstandszeit erhalten bleibt, wobei der pro Zeiteinheit zu erwartende Aktivitätsverlust nach an sich bekannten Methoden zum voraus ermittelt wird.

10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 5 mit drei Vorratsbehältern für die beiden Konzentrate und für das Verdünnungswasser, mit drei Dosierpumpen für die Konzentrate und das Wasser, welche durch Leitungen mit den Konzentrat- und Wasservorratsbehältern einerseits und mit dem Verarbeitungstank andererseits ver-

bunden sind, und mit einer elektrischen Steuerung für die Dosierpumpen 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuerung erste Eingabeorgane für die Fläche, den belichteten Anteil und eine artabhängige charakteristische Grösse des fotografischen Materials sowie ein zweites Eingabeorgan für den erwarteten Durchsatz aufweist, und dass sie aus den mittels der ersten Eingabeorgane eingegebenen Parametern die jeweilige Menge des Regenerators und aus dem mittels des zweiten Eingabeorgans eingegebenen Parameter die jeweilige Konzentration des Regenerators bestimmt und die Dosierpumpen entsprechend ansteuert.

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die drei Dosierpumpen über einen gemeinsamen von der Steuerung angesteuerten Antrieb angetrieben sind, dass in mindestens einer der drei von den Pumpen zum Verarbeitungstank führenden Leitung ein Dreiwegventil derart eingebaut ist, dass die von der betreffenden Pumpe geförderte Flüssigkeit in einer ersten Stellung des Ventils zum Verarbeitungstank und in einer zweiten Stellung des Ventils zurück auf die Eingangsseite der Pumpe oder in das Vorratsgefäss geleitet wird, und dass die Steuerung die Konzentration des Regenerators dadurch regelt, dass sie das Dreiwegventil während einer durch das zweite Eingabeorgan bestimmten Teilzeit innerhalb einer durch die ersten und zweiten Eingabeorgane bestimmten Antriebsdauer der Dosierpumpen in seine erste Stellung bringt.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Dreiwegventil der Dosierpumpe für das Verdünnungswasser nachgeschaltet ist.

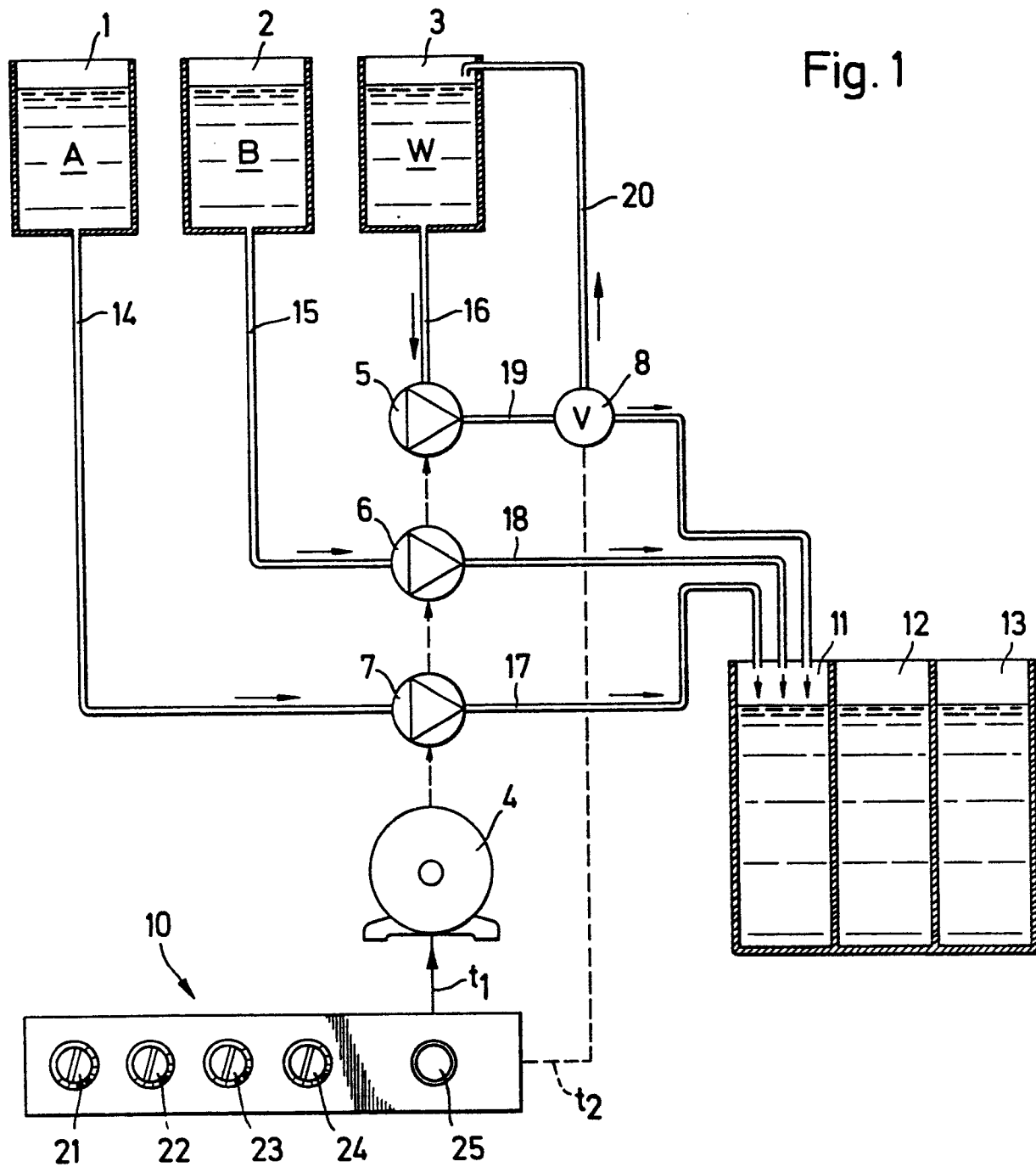
13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuerung die jeweilige Antriebsdauer t_1 der Dosierpumpen und die Teilzeit t_2 , während der sich das Dreiweg-

ventil in seiner ersten Stellung befindet, nach den Beziehungen

$$t_1 = t_0 \cdot \left[1 + \frac{1}{x} (1-Z) \right]$$
$$t_2 = t_0 \cdot Z$$

ermittelt, worin t_0 die bei gegebenen Förderleistungen der Dosierpumpen nötige Pumpenlaufdauer bedeutet, um die für $Z = 1$ durch die ersten Eingabeorgane bestimmte Regeneratormenge zu fördern, worin x das für $Z = 1$ durch entsprechende Dimensionierung der Förderpumpen festgelegte Verhältnis der Gesamtkonzentratmenge zum Verdünnungswasser bedeutet und worin Z ein durch das zweite Eingabeorgan bestimmter Faktor ≤ 1 ist.

Fig. 1



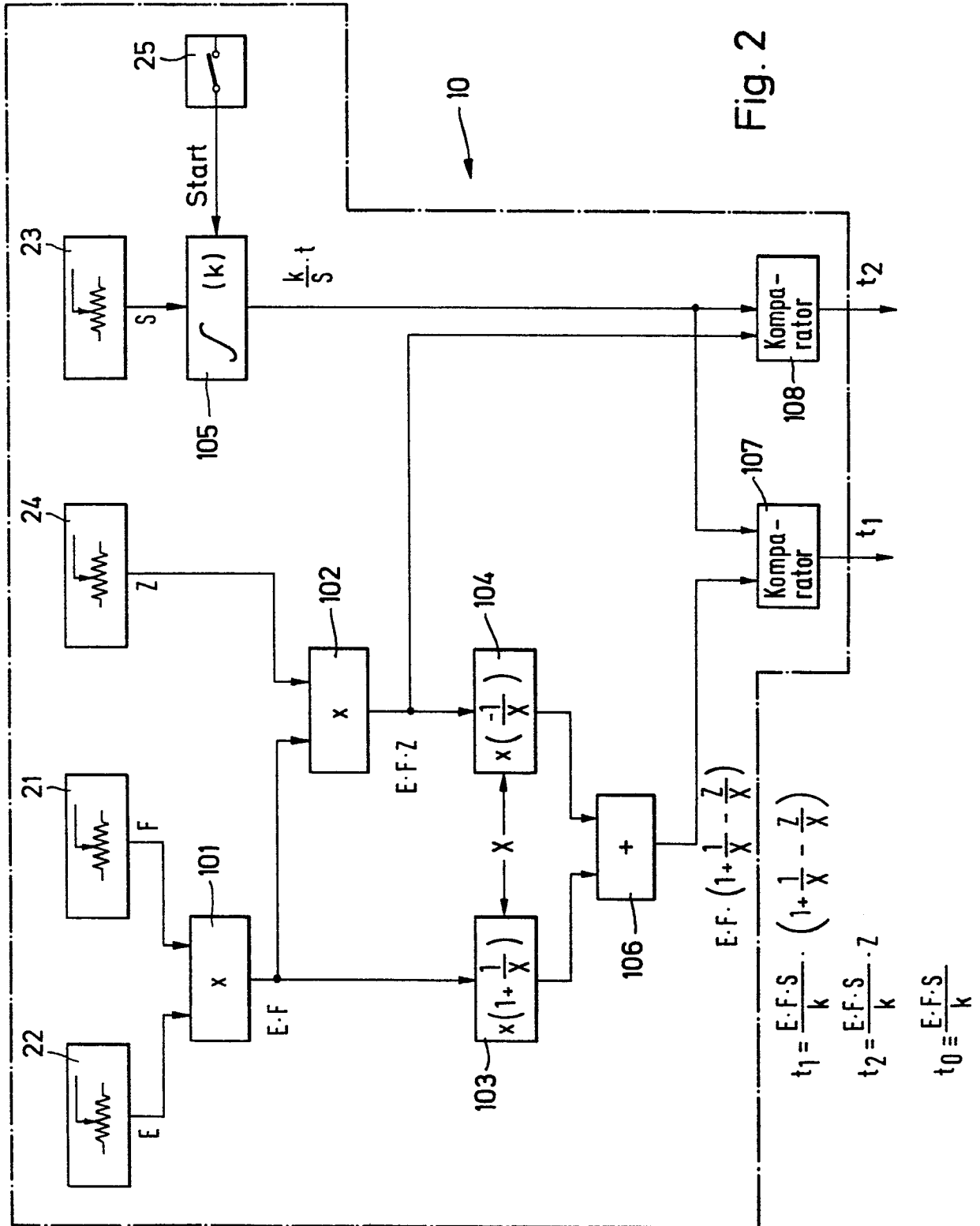


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0003118

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 0040

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	DE - A - 2 004 893 (KLIMSCH) * Gänzlich * -- DE - A - 2 343 242 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) * Gänzlich * -- FR - A - 2 199 136 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) * Seite 5, Zeile 24 - Seite 7, Zeile 20 * ----	1,2 1,3,5,9 1,5,10	G 03 D 3/06 RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) G 03 D 3/06 G 03 C 5/26 KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche 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
✓	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		03-04-1979	MEES